

А. А. ШИДЛОВСКИЙ

ОСНОВЫ ПИРОТЕХНИКИ

48016

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ
(ПЕРЕРАБОТАННОЕ)

*Допущено
Министерством высшего образования СССР
в качестве учебного пособия
для химико-технологических вузов
и факультетов*

ГОСУДАРСТВЕННОЕ
ИЗДАТЕЛЬСТВО ОБОРОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
Москва 1954

Книга является учебным пособием для студентов химико-технологических факультетов высших учебных заведений. Она содержит основные сведения о расчете и свойствах пиротехнических составов.

Книга может быть полезна для инженеров заводов, изготовляющих пиротехнические составы, и для научных работников, проводящих исследования по пиротехнике и в смежных с ней областях.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Пиротехнические средства и составы за последнее время

Замеченные опечатки

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
23	1 снизу, в графе 10	0,06	— 0,06
63	19 сверху	состояние 2	состояние 3
63	7 снизу	разностью	разность
135	12 снизу	С. К. Паниновым	С. К. Паниковым
278	1 сверху	3. Bebic	3. Bebie
279	левый столбец		
	11 сверху	38	36
	14 "	26	86
	15 "	107,125	225
	26 "	249—49	242—249
279	правый столбец		
	4 сверху	26,28,270	26—28, 269
	6 "	60,255	60,235
	17 "	270	269
	19 "	271	272
280	левый столбец, 5 снизу	273—75	272
280	везде	276	275
	"	277	276

Заказ 522 1474

и на ведущую роль в развитии пиротехники как науки. Современная литература по изготовлению и свойствам пиротехнических составов и средств включает в себя лишь очень ограниченное число наименований. Диапазон же знаний, необходимых

ПРЕДИСЛОВИЕ

Пиротехнические средства и составы за последнее время нашли весьма широкое применение в военном деле, а развитие пиротехники как науки уже давно позволило отказаться от кустарных методов изготовления пиротехнических средств. Для исследования пиротехнических составов применяют сложные приборы, используют новейшие физические и физико-химические методы. Специалист-пиротехник должен обладать самыми разнообразными знаниями.

В пиротехнике существует целый ряд закономерностей, вывести и определить которые, оперируя только знаниями, взятыми из смежных научных областей, весьма трудно. Поэтому современную пиротехнику следует рассматривать как одну из самостоятельных отраслей знания, требующую самостоятельной научной и учебной литературы.

В первой части книги даны сведения о принципах построения пиротехнических составов, их классификация и физико-химические свойства — общие для всех видов составов.

Вторая часть книги посвящена описанию отдельных видов пиротехнических составов, их специфических свойств и предъявляемых к ним требований.

Первое издание книги было выпущено Оборонгизом в 1943 г. Прошедшие с тех пор годы показали, что книга оказалась полезной не только студентам, но и инженерам и научным работникам.

При выпуске второго издания автор счел целесообразным внести исправления и дополнить книгу новым материалом. Многие главы книги при подготовке ее ко второму изданию коренным образом переработаны. Глава XIV «Фотосмеси» написана заново лауреатом Сталинской премии инж. И. И. Вернидубом, § 6 главы XIII «Фотометрирование осветительных составов» написан инж. А. В. Сметана.

В книгу добавлены новые разделы: краткий очерк истории развития пиротехники в России и два новых параграфа в главе XXI, посвященных описанию безгазовых составов и применению пиротехнических составов в народном хозяйстве.

При изложении материала автор показывает приоритет русских ученых и их ведущую роль в развитии пиротехники как науки.

Современная литература по изготовлению и свойствам пиротехнических составов и средств включает в себя лишь очень ограниченное число наименований. Диапазон же знаний, необходимых

работающему в этой области инженеру или научному работнику, очень велик и ему приходится все время соприкасаться со смежными отраслями знания: химией и физикой горения, термехимией, светотехникой и цветоведением, химией минеральных солей, порошковой металлургией, химией смол, химией красителей и др.

В связи с этим в книге в конце каждой главы указана современная литература по перечисленным выше отраслям знания, знакомство с которой пиротехнику необходимо.

Автор приносит свою искреннюю благодарность за сделанные при просмотре рукописи ценные указания, которые помогли избежать многих ошибок и неточностей, И. В. Быстрову, И. И. Вернидубу, Н. Ф. Жирову, В. Г. Павлышину и И. М. Бочарскому.

Создание учебника по пиротехнике, отвечающего программе вузов, учитывая отсутствие систематизированных курсов, является весьма трудной задачей. Автор будет признателен всем лицам, которые укажут на отдельные упущения и недостатки книги.

Автор

КРАТКИЙ ОЧЕРК ИСТОРИИ РАЗВИТИЯ ПИРОТЕХНИКИ В РОССИИ

Слово «пиротехника» происходит от греческих слов: пир — огонь и техне — искусство, умение. Искусство создания огня и управления им возникло в глубокой древности.

Еще около столетия назад под словом «пиротехника» понималась вся совокупность знаний и приемов, необходимых для изготовления пороха, взрывчатых смесей и разнообразных пиротехнических составов. Однако эти отрасли военной техники настолько расширились, что теперь каждая из них представляет собой самостоятельную отрасль знания.

По дошедшим до нас историческим документам известно, что первый вошедший в употребление пиротехнический состав — черный порох — уже в XV в. производился на Руси в большом количестве и хорошего качества.

При Иване Грозном пушкари и пороходельцы были преимущественно из коренных русских. В 1563 г. артиллерия войска Ивана Грозного состояла из 200 пушек. В то же время ежегодно производилось до 20 тысяч пудов пороха.

В 1607—1621 годах русским пушечным мастером Онисимом Михайловым был написан дошедший до нас «Устав ратных, пушечных и других дел, касающихся до военной науки». В этом уставе, представляющем собой практическое руководство для русских артиллеристов, изложены и сведения о ракетах.

В 1674 г. в г. Устюге был устроен фейерверк. Было пущено несколько ракет и шутих.

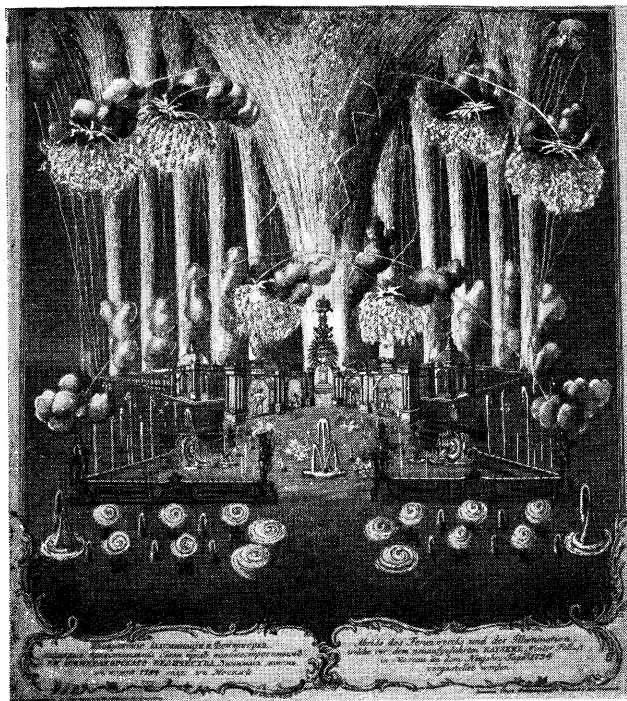
При Петре I фейерверки становятся неотъемлемой частью увеселений, устраиваемых по случаю каких-либо торжественных событий.

Петр I собственноручно приготавливал ракеты, шутихи, колеса, огненные картины; им же было основано специальное «Ракетное заведение». Имеются собственноручные записи Петра I о составех фейерверков. По приказу Петра I осветительные ракеты применяли в армии как средство сигнализации.

При Петре I в Петербурге был основан Охтенский пороховой завод и значительно увеличено производство пороха.

Гениальный русский ученый М. В. Ломоносов (1711—1765) за годы его пребывания в Академии Наук поставил немало выдающихся фейерверков. Сохранилась гравюра, изображающая фейер-

верк, изготовленный «по изобретению Г. Советника и профессора Ломоносова» обер-фейерверкером Матвеем Мартыновым и сожженный в Москве на новый, 1754 г. (фиг. 1).



Фиг. 1. Гравюра фейерверка 1754 г.

В отчете М. В. Ломоносова о работах 1756 г. мы читаем: «пункт 3. Ныне лаборатор Клементьев под моим смотрением изыскивает по моему указанию, как бы сделать для фейерверков верховые зеленые звездки».

Наибольшего блеска и изящества русские фейерверки достигают во второй половине XVIII в. Фасады фейерверочных фронтов делались в то время огромных размеров: до 50 сажен в длину и до 25 сажен в высоту.

Развитию пиротехники помогала и литература. В 1779 г. обер-фейерверкмейстер М. В. Данилов (1722—1790) выпустил в Москве руководство «Довольное и ясное показание, по которому всякий сам собой может приготовить и делать всякие фейерверки и разные иллюминации». Эта книга в течение десятков лет была лучшим руководством по пиротехнике.

К началу XIX столетия изготовление фейерверков достигает таких размеров, что становится необходимым регламентировать его правительственным «Положением о фейерверках».

В 1824 г. издана книга Ф. С. Челеева «Полное и подробное наставление о составлении увеселительных огней с присовокуплением приготовления военных огнестрельных и зажигательных вещей», заключающая в себе 5 частей. В 5-й части этой книги на 20 страницах дается описание изготовления зажигательных «карказов» и светящихся ядер.

Начиная с 30-х годов XIX столетия в России стали изготавливаться составы цветных огней с бертолетовой солью.

В 1832 г. при Охтенских пороховых заводах была создана Пиротехническая артиллерийская школа с пятилетним учебным курсом. Ученики ее обучались пороходелию, военно-лабораторному делу и приготовлению фейерверков. В это же время фейерверочные средства обогатились нововведениями: ракетами с парашютом и применением к фейерверкам боевых ракет. Последние готовились в особых ракетных заведениях.

В 1839 г. в «Артиллерийском журнале» появилась большая статья Свечникова «О фейерверочных составах», в которой подробно и со знанием дела разбираются свойства различных составов цветных огней.

В 1841 г. в «Артиллерийском журнале» опубликованы статьи Фадеева о свойствах составов красного и синего огней.

К 40-м годам прошлого столетия относится начало деятельности выдающегося русского пиротехника К. И. Константинова (1819—1871).

В 1846 г. в «Артиллерийском журнале» появилась его статья



К. И. Константинов (1819—1871).

«Прибор для исследования напряжения цвета пиротехнических составов».

С 1847 г. начались систематические работы К. И. Константинова по конструированию и производству боевых ракет.

С 1850 по 1859 гг. К. И. Константинов возглавлял Петербургское «ракетное заведение»; в этот период он осуществил ряд серьезных научных экспериментов, создал несколько новых систем ракет, которые успешно применялись в Крымской войне (1853—1855).

К. И. Константинов написал более 50 научных работ, в том числе книги «О боевых ракетах» (1864) и «Боевые ракеты в России в 1867 г.» и большую статью «Усовершенствование фейерверков», помещенную в 1869 г. в газете «Николаевский вестник», а в 1870 г. — в «Артиллерийском журнале»¹.

В 1852 г. в Москве издана книга «Теоретическая и практическая пиротехния» П. Румянцева.

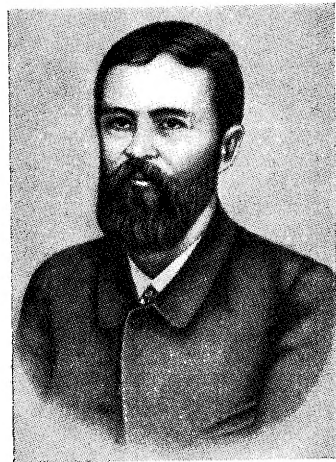
В 1868 г. в Москве вышла книга известного впоследствии русского ученого электротехника В. Н. Чиколева «Руководство к приготовлению и сжиганию фейерверков с описанием устройства электрического освещения».

Эта небольшая хорошо написанная книга выдержала 5 изданий. Образованная в 1855 г. из офицерских классов артиллерийского училища Михайловская Артиллерийская Академия, в которой читал лекции и К. И. Константинов, стала научным центром военной технической мысли. Там же производили и специальные пиротехнические исследования.

Во второй половине XIX столетия в пиротехнические составы начали вводить много новых материалов.

В 1861 г. появилась небольшая, но весьма серьезная по содержанию брошюра Ф. Ф. Матюкевича (1818—1891) «Собрание формул и рецептов составам потешной пиротехнии».

¹ Подробнее о трудах К. И. Константинова см. М. Соикин, Русская ракетная артиллерия, Воениздат, М., 1952 и А. В. Храмой, Константин Иванович Константинов, Госэнергоиздат, М.—Л., 1951.



В. Н. Чиколев (1845—1898).

В 1869 г. в «Артиллерийском журнале» появилась статья А. И. Плещова «Об употреблении магнезия в пиротехнии».

В 1887—1889 гг. в «Артиллерийском журнале» помещаются статьи капитана А. Ордынского («Пиротехнические заметки»), Ф. Ф. Матюкевича («Исследование составов белого огня с магнезией и другими телами»), П. С. Цытовича («Пиротехнические составы», «О пиротехнических формулах»).

В 90-х годах выходит целый ряд руководств по увеселительной пиротехнике (приготовление фейерверков), лучшими из которых следует считать появившиеся почти одновременно в 1894 г. обширные труды П. С. Цытовича (1833—1894) и Ф. В. Степанова (1821—1909).

В 1897 г. в литографированном издании Михайловской Артиллерийской Академии выходят лекции проф. А. В. Сапожникова «Военная пиротехния».

В связи с разработкой электролитического способа получения алюминия в начале XX столетия в пиротехнике начали применять термитные составы, реакции горения которых открыл и изучал еще в 1865 г. русский академик Н. Н. Бекетов.

Ближайший помощник Д. И. Менделеева, сотрудник Научно-технической лаборатории (НТЛ) Морского ведомства С. П. Вуколов работал (с 1907 г.) над усовершенствованием сигнальных средств Морского Флота и над созданием первых образцов трассирующих снарядов.

В результате значительного развития военной техники до 1914 г. и во время первой мировой войны 1914—1918 гг. русская армия получила на вооружение ряд сигнальных, осветительных, зажигательных и дымовых средств.

Усовершенствованием осветительных ракет занимался в то время В. А. Артемьев.

Русские пиротехники Ершов, Санников, Горбов, Погребняков и др. создали дымовые шашки, осветительные снаряды, термитно-зажигательные снаряды и многие другие пиротехнические боеприпасы.

Работы отечественных пиротехников за последние годы не могут быть полностью изложены в столь кратком очерке.



С. П. Вуколов (1861—1940).

Отметим лишь, что силами советских ученых, инженеров и производственников создано большое количество новых пиротехнических составов и пиротехнических средств, нашедших применение во время Отечественной войны 1941—1945 гг. и показавших свои высокие качества, разработана технология их изготовления и созданы новые методы испытания пиротехнических составов. На базе большого опыта отечественной пиротехники ведется подготовка специалистов пиротехников в химико-технологических институтах нашей страны и создаются учебники и учебные пособия, необходимые для изучения курса пиротехники.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

Глава I

ОБЩЕЕ ПОНЯТИЕ О ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СРЕДСТВАХ И ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВАХ

Пиротехника — это наука о способах производства и свойствах пиротехнических составов, изделий и средств¹.

Пиротехнические составы при сжигании (или взрыве) дают световой, тепловой, дымовой, звуковой (или динамический) эффекты, используемые в военной технике и в народном хозяйстве (в промышленности, на транспорте, в сельском хозяйстве, при киносьемках и т. д.). Кроме того, пиротехнические составы используются при народных торжествах и праздниках для изготовления увеселительных огней — салютов и фейерверков.

Имеется ряд руководств (см. библиографию в конце книги), посвященных способам изготовления фейерверков; в настоящей книге изделия фейерверочной пиротехники не рассматриваются.

Применению пиротехнических составов в народном хозяйстве посвящен § 4 XXI главы.

Основной задачей данной книги является описание принципов построения и физико-химических свойств составов, идущих для изготовления военных пиротехнических средств.

Описание устройства и действия пиротехнических средств дается лишь в общих чертах, поскольку это необходимо для уяснения требований, которые должны быть предъявлены к тому или иному специальному виду пиротехнических составов, и уяснения реальных условий применения составов.

§ 1. Классификация пиротехнических средств и составов

Пиротехническими составами снаряжаются следующие виды средств военного назначения:

1) осветительные средства (патроны, снаряды, бомбы и др.), используемые для освещения местности в ночных условиях;

¹ В военной пиротехнике под средством понимается пиротехнический боеприпас в целом, а термином «изделие» обозначаются отдельные детали (звезды, факелы и др.), идущие на снаряжение боеприпаса.

2) фотоосветительные средства (фотобомбы), используемые при ночной аэрофотосъемке;

3) трассирующие средства, назначение которых заключается в том, чтобы сделать видимой траекторию полета пуль и снарядов (и других подвижных объектов) и тем самым облегчить пристрелку по быстро движущимся воздушным и наземным целям;

4) ночные сигнальные средства (патроны, гранаты и др.), применяемые для подачи сигналов на расстоянии;

5) дневные сигнальные средства (патроны, гранаты и др.), используемые для той же цели, но в дневных условиях;

6) зажигательные средства (пули, бомбы, снаряды и др.), назначением которых является уничтожение материальных ценностей, средств нападения и обороны противника; специальные зажигательные средства применяются также и для поражения живой силы противника;

7) маскирующие средства (дымовые шашки, снаряды и др.), употребляемые для получения дымовых завес;

8) учебно-имитационные средства, употребляемые как на маневрах и учениях, так и в боевой обстановке; они своим действием имитируют действие различных боеприпасов (фугасных снарядов и бомб, средств химического нападения и т. п.) или различные явления, имеющие место на поле боя (звук или вспышка оружейного выстрела, пожар или другое поражение боевых объектов), и могут этим дезориентировать службу наблюдения противника;

9) целеуказательные средства (снаряды, бомбы и др.), назначением которых является показ артиллерии или авиации объектов противника, подлежащих уничтожению.

Пиротехнические составы, которыми снаряжаются перечисленные средства, делятся на следующие категории:

- 1) осветительные;
- 2) фотоосветительные (фотосмеси);
- 3) трассирующие;
- 4) составы ночных сигнальных огней;
- 5) составы цветных сигнальных дымов;
- 6) зажигательные;
- 7) составы белого, серого и черного маскирующих дымов;
- 8) воспламенительные, содержащиеся в небольшом количестве во всех пиротехнических средствах;
- 9) прочие (имитационные, динамические, свистящие и др.).

Многие категории составов применяются в самых различных видах средств; так, например, осветительные составы часто используются в трассирующих средствах; составы белого и черного дымов могут использоваться не только в маскирующих средствах, но и в трассерах, в учебно-имитационных средствах и т. д.

Можно также классифицировать пиротехнические составы в зависимости от характера процессов, протекающих при их горении, на следующие категории:

А. Пламенные составы

а) белопламенные — применяются в осветительных, фотоосветительных, трассирующих, учебно-имитационных, целеуказательных и в зажигательных средствах;

б) цветнопламенные — применяются в трассирующих, ночных сигнальных, учебно-имитационных и целеуказательных средствах.

Б. Термитные составы

а) термитно-зажигательные — применяются в зажигательных средствах;

б) безгазовые (малогазовые) — применяются в дистанционных трубках и взрывателях.

В. Дымовые составы

а) белого, серого и черного дымов — применяются в маскирующих, трассирующих, учебно-имитационных и целеуказательных средствах;

б) цветных дымов — применяются в дневных сигнальных, трассирующих, учебно-имитационных и целеуказательных средствах.

Г. Вещества и смеси, сгорающие за счет кислорода воздуха

а) металлы и сплавы металлов — применяются в зажигательных, фотоосветительных средствах;

б) фосфор, его растворы и сплавы — применяются в зажигательных средствах;

в) нефтяные смеси — применяются в зажигательных средствах и в огнемётах;

г) вещества и смеси, загорающие при соприкосновении с водой или воздухом, — применяются в зажигательных и специальных сигнальных средствах.

§ 2. Горение составов

В форме горения могут протекать только высокоэкзотермические химические реакции. Образование пламени или свечение не является непременным признаком процессов горения; так, например, при горении дымовых пиротехнических составов пламени обычно не образуется и выделения света не наблюдается.

Действительно научными признаками, отличающими процесс горения от других форм, в которых могут протекать химические реакции, являются:

1) наличие подвижной зоны реакции, имеющей высокую температуру и отделяющей еще не прореагировавшие вещества от продуктов реакции; этим процесс горения отличается от таких химических реакций, где температура одинакова или почти одинакова во всех точках реагирующей системы;

2) отсутствие значительного повышения давления в зоне реакции (в пламени); этим реакции горения существенно отличаются от процессов взрыва.

Горение пиротехнических составов, являющееся одним из видов процессов горения, представляет собой окислительно-восстановительную реакцию, в которой окисление одних компонентов состава — горючих — идет одновременно с восстановлением других компонентов того же состава — окислителей.

Горение твердого или жидкого топлива — это процесс, протекающий в гетерогенной системе: горючее — кислород воздуха.

Наряду с этим мы знаем и процессы горения абсолютно гомогенных систем: взрывчатых газовых смесей или индивидуальных взрывчатых веществ.

Пиротехнические составы, представляющие собой механические смеси нескольких большей частью твердых тонко измельченных компонентов по степени гомогенности находятся посредине между конденсированным топливом и индивидуальными веществами (или гомогенными смесями).

Степенью гомогенности определяются многие свойства пиротехнических составов.

Процесс горения пиротехнических составов осуществляется путем теплопередачи из зоны реакции к слоям, в которых идет подготовка к процессу горения. На принципе теплопередачи основано и воспламенение пиротехнических составов. Для возникновения реакции горения необходимо создать местное повышение температуры в пиротехническом составе; это достигается обычно непосредственным воздействием на состав горячих пороховых газов или применением специальных воспламенительных составов.

Когда пиротехнический состав приводится в действие огнем импульсом и горение его происходит в открытом пространстве, то скорость горения его невелика и в большинстве случаев измеряется миллиметрами в секунду.

Если же горение пиротехнического состава происходит в замкнутом пространстве или если в качестве начального импульса используется удар или взрыв капсуля-детонатора, то горение может перейти во взрывчатое превращение, скорость которого измеряется сотнями, а в отдельных случаях и тысячами метров в секунду.

Иногда ускорение процессов горения наблюдается также и при одновременном сгорании в открытом пространстве большого количества пиротехнических составов.

Для изготовления пиротехнического состава и снаряжения им изделия или средства необходимо провести следующие основные операции:

- 1) подготовку компонентов (измельчение и сушку);
- 2) приготовление порошкообразного состава (перемешивание компонентов, гранулирование и сушка состава);
- 3) уплотнение состава (путем прессования или иным способом).

Для нормального действия пиротехнического состава необходимо, чтобы компоненты его были хорошо измельчены и равномерно смешаны друг с другом. В хорошо изготовленном составе, за исключением термита, частицы отдельных компонентов обычно уже неразличимы простым глазом.

Уплотнением состава достигается замедление процесса горения, уменьшение объема, занимаемого составом в изделии, и сообщение составу большей механической прочности. В большинстве пиротехнических изделий составы находятся в прессованном виде. Исключение составляют фотоосветительные составы, находящиеся в фотобомбах в виде порошков, и гранулированные составы сигнальных дымов, применяемые в некоторых случаях.

Предварительная подготовка компонентов является неопасной операцией, так как и горючие и окислители, применяемые в настоящее время для изготовления пиротехнических составов, взятые в отдельности, в большинстве случаев нечувствительны к механическим импульсам (удару, трению) и не обладают взрывчатыми свойствами¹.

В некоторых случаях, однако, удар или трение могут вызвать местный нагрев компонента, что может привести к его воспламенению; например, наблюдалось воспламенение красного фосфора при протирании его через металлические сита.

Смеси же окислителей с горючими чувствительны к механическим импульсам и при сильном ударе или трении могут загореться. В некоторых случаях удар или трение могут явиться достаточным импульсом и для возникновения взрывчатого разложения в пиротехнических составах. Поэтому операции приготовления и прессования пиротехнических составов, в процессе которых последние неизбежно подвергаются механическим воздействиям, как правило, являются опасными.

§ 3. Требования, предъявляемые к пиротехническим средствам и составам

Основным требованием, предъявляемым к пиротехническим средствам, является получение при их действии максимального специального эффекта. Для различных видов пиротехнических средств специальный эффект обуславливается различными факторами. Этот вопрос подробно разбирается в главах, посвященных описанию свойств отдельных категорий составов. Здесь же приводится для иллюстрации только несколько отдельных примеров.

Для трассирующих средств специальный эффект определяется хорошей видимостью траектории полета пули или снаряда. Види-

¹ Эти соображения не применимы к различным видам горючих, рассеянных в воздухе в виде пыли (известны случаи взрывов каменноугольной, алюминиевой и мучной пыли). Исключение представляют также окислители — хлораты металлов, которые даже в чистом виде без наличия горючих примесей при наличии очень мощного начального импульса могут дать взрыв

мость обуславливается силой света трассирующего состава и в большой степени зависит также от цвета пламени.

Хорошее действие зажигательных средств — безотказность поджигания ими соответствующих горючих материалов — обуславливается (при наличии подходящей конструкции боеприпаса) созданием достаточно большого очага пожара, высокой температурой пламени и достаточной продолжительностью горения состава, количеством и свойствами шлаков, получающихся в процессе горения.

Для маскирующих дымовых средств специальный эффект зависит от быстроты создания возможно большей, непросматриваемой и устойчивой дымовой завесы.

Все пиротехнические средства должны быть безопасными при обращении и при хранении.

Получаемый при их действии эффект не должен ухудшаться после длительного хранения.

Материалы, используемые для изготовления пиротехнических средств, должны быть по возможности недефицитны. Технологический процесс изготовления средств должен быть простым, безопасным и допускающим механизацию и автоматизацию производства для осуществления массового выпуска.

Пиротехнические составы должны обладать следующими качествами:

- 1) давать максимальный специальный эффект при минимальном расходе состава;
- 2) сгорать равномерно с определенной скоростью;
- 3) обладать химической и физической стойкостью при длительном хранении;
- 4) иметь возможно меньшую чувствительность к механическим импульсам;
- 5) не быть чрезмерно чувствительными к тепловым воздействиям (не воспламеняться при небольшом подъеме температуры и т. п.);
- 6) иметь минимальные взрывчатые свойства; редкие случаи, при которых наличие у составов взрывчатых свойств является необходимым, будут оговорены ниже;
- 7) не иметь в продуктах реакции горения сильно действующих отравляющих веществ, могущих препятствовать ликвидации пожара на производстве;
- 8) иметь несложный технологический процесс изготовления;
- 9) не содержать в себе дефицитных компонентов;
- 10) не содержать в себе компонентов, оказывающих токсическое действие на человеческий организм.

Изделия, спрессованные из пиротехнических составов, должны обладать большой механической прочностью.

¹ Эффективность действия определяется не только рецептом состава, но также конструкцией изделия, технологией изготовления состава и внешними условиями (давление, температура), при которых происходит его сгорание.

Для изготовления пиротехнических составов, удовлетворяющих указанным выше требованиям, необходимо в каждом отдельном случае тщательно продумать выбор окислителя и горючего и рассчитать количественные соотношения между ними. При этом необходимо учитывать физико-химические характеристики окислителя и горючего, используя имеющиеся в литературе данные о свойствах пиротехнических составов и их отдельных компонентов.

Разработка состава и расчет количественных соотношений между его компонентами значительно усложняются еще тем, что для удовлетворения всех требований одной двойной смеси (окислитель — горючее) часто бывает недостаточно, и в состав приходится добавлять еще другие компоненты, выполняющие то или иное специальное назначение.

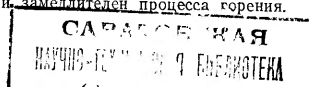
§ 4. Назначение компонентов состава

Вещества, входящие в пиротехнический состав, можно разбить на следующие категории:

- а) окислители;
 - б) горючие;
 - в) вещества, сообщающие окраску пламени;
 - г) дымообразователи для составов цветных дымов;
 - д) дымообразователи для составов маскирующих дымов;
 - е) вещества, улучшающие специальный эффект (силу света, окраску пламени и т. п.);
 - ж) цементаторы¹ — вещества, обеспечивающие необходимую механическую прочность изделий из спрессованных составов;
 - з) флегматизаторы — вещества, уменьшающие чувствительность состава;
 - и) стабилизаторы — вещества, увеличивающие химическую стойкость состава;
 - к) вещества, ускоряющие или замедляющие процесс горения;
 - л) вещества специального технологического назначения (жирующие добавки, растворители для вводимых в состав смол и т. п.).
- В некоторых случаях один и тот же компонент может выполнять в составе несколько различных функций. Например, в составе зеленого огня, имеющем 86% хлората бария и 14% шеллака, хлорат бария является одновременно и окислителем и веществом, сообщающим пламени зеленую окраску; шеллак же является и горючим и цементатором.

В смеси Ершова, служащей для получения маскирующего дыма и имеющей состав: 20% бертолетовой соли, 20% нафталина, 10% древесного угля, 50% нашатыря, нафталин является горючим, но вместе с тем выполняет и функции дополнительного дымообразователя, так как при горении состава часть нафталина субли-

¹ Цементаторы — органические вещества всегда выполняют в составе и функцию горючего. Одновременно они выполняют в составе и функцию стабилизаторов, а иногда и замедлителей процесса горения.



мирует и пары его, конденсируясь в атмосфере, образуют дымовые частицы.

В главах II, III и IV дан обзор применяющихся в настоящее время в пиротехнике окислителей, горючих и цементаторов и приведено описание их физико-химических свойств. Прочие категории компонентов (дымообразующие вещества, соли, придающие окраску пламени и др.) описаны во второй части книги.

ЛИТЕРАТУРА

1. Быстров И. В., Краткий курс пиротехники, Оборонгиз, М., 1940.
2. Жиров Н. Ф., Свечение пиротехнического пламени, Оборонгиз, М.—Л., 1939.
3. Демидов П. Г., Основы горения веществ, изд. Мин. ком. хоз. РСФСР, М., 1951.
4. Горст А. Г., Пороха и взрывчатые вещества, Оборонгиз, М., 1949, глава XII, стр. 198—222.
5. Шиллинг Н. А., Взрывчатые вещества и снаряжение боеприпасов, Оборонгиз, М., 1946, глава V, Пиротехнические средства, стр. 244—314.
6. Фрейман А. А., Краткий курс пиротехники, Оборонгиз, М., 1940.
7. Солодовников В. М., Пиротехника (производство и сжигание фейерверка), Оборонгиз, М., 1938.

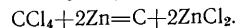
Глава II ОКИСЛИТЕЛИ

Смесь горючего с окислителем составляет основу всякого пиротехнического состава.

Для того чтобы получить то количество тепла, которое необходимо для создания соответствующего специального эффекта, казалось бы можно было сжечь горючее, просто используя кислород воздуха. Но сгорание горючих компонентов в таких условиях протекает обычно медленнее, чем сгорание их за счет кислорода окислителя¹, и поэтому для пиротехнических целей смеси, не содержащие в себе окислителя, используются реже, чем составы с окислителями.

Чаще всего в пиротехнических составах в качестве окислителей используются кислородные соединения, но встречаются иногда и окислители, не содержащие в себе кислорода.

Можно привести такой пример бескислородной реакции горения:

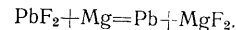


Четыреххлористый углерод в данной реакции является окислителем.

Многие активные металлы (магний, алюминий) при соединении с фтором выделяют даже больше тепла, чем при соединении с

¹ Исключение представляет собой только тот случай, когда имеется большая поверхность соприкосновения горючего с воздухом, т. е. когда имеется в наличии взвесь тонкодисперсного порошка горючего в воздухе.

кислородом. Поэтому вполне можно представить себе составы, окислителями в которых будут служить фторорганические соединения¹ или фториды малоактивных металлов



В дальнейшем в настоящей главе рассматриваются окислители только в узком значении этого слова, т. е. вещества, окислительное действие которых обуславливается содержащимся в них кислородом, расходующимся при горении состава на окисление горючего.

§ 1. Выбор окислителей и их классификация

Окислитель должен представлять собой твердое вещество с температурой плавления не ниже 50—60° С и обладать следующими качествами:

- 1) содержать в себе максимальное количество кислорода;
- 2) легко отдавать кислород при горении пиротехнического состава;
- 3) представлять собой химическое соединение, устойчивое в интервале температур от —60° С до +60° С и не разлагающееся от действия воды;
- 4) быть негигроскопичным;
- 5) быть недефицитным и
- 6) не оказывать токсического действия на человеческий организм.

Особое внимание следует обращать на то, чтобы составы, изготовленные с применением выбранного окислителя, не были чрезвычайно чувствительны к механическим импульсам и не обладали значительными взрывчатыми свойствами.

Кроме указанных качеств, при выборе окислителя для пламенных пиротехнических составов следует еще во многих случаях учитывать интенсивность излучения продуктов распада окислителя в различных частях спектра. Так, в составах сигнальных огней нельзя употреблять окислители, введение которых изменяет окраску пламени (например, нельзя вводить соли натрия в составы красного, зеленого и синего огней).

Чрезвычайно важно также, чтобы окислитель обеспечивал требуемую скорость горения состава.

В качестве окислителей в пиротехнических составах применяют следующие соединения:

Соли:

- а) нитраты — $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 , NaNO_3 ;
- б) хлораты — KClO_3 , $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- в) перхлорат — KClO_4 .

¹ См. фтор и его соединения, том I, перев. с англ. под ред. И. Л. Кнуляца, М., 1953, стр. 363.

Перекиси:

Перекись бария — BaO_2 .

О к и с л ы:

а) железа — Fe_3O_4 и Fe_2O_3 ;

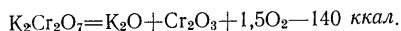
б) марганца — MnO_2 ;

в) свинца — Pb_3O_4 .

Полинитросоединения: тринитротолуол, гексоген (по данным М. А. Будникова и И. В. Быстрова).

Кроме перечисленных окислителей, следует отметить возможность применения в пиротехнических составах таких окислителей, как Na_2SO_4 , CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , BaCrO_4 , PbCrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NaClO_4 , NH_4ClO_4 , KMnO_4 , NH_4NO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, PbO_2 , SrO_2 , SiO_2 , CuO и др.

Бихромат калия редко применяется в пиротехнике вследствие того, что количество кислорода, отдаваемого им в процессе распада, весьма невелико (16% от веса окислителя), а количество тепла, требуемое на распад, довольно значительно:



Следует также учесть, что порошок бихромата калия оказывает сильное разъедающее действие на слизистые оболочки человеческого организма.

Применение в качестве окислителей различных полинитросоединений имеет тот существенный недостаток, что во многих случаях при этом сильно увеличивается чувствительность составов к механическим импульсам и значительно возрастают взрывчатые свойства составов.

§ 2. Физико-химические свойства окислителей

Физико-химические свойства многих из перечисленных выше окислителей приведены в табл. 1.

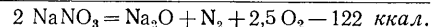
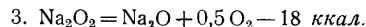
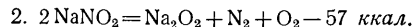
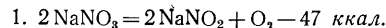
Температура плавления окислителя (см. табл. 1, графа 4) представляет для пиротехники определенный интерес, так как интенсивный распад окислителя в большинстве случаев протекает только при температуре, равной или даже несколько более высокой, чем температура его плавления.

Необходимо строго разграничивать уравнения термического распада окислителей в индивидуальном виде от уравнений их распада в присутствии горючих в условиях горения пиротехнических составов.

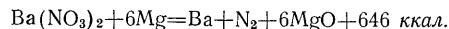
В графе 5 табл. 1 приведены наиболее вероятные уравнения реакций распада окислителей в условиях горения пиротехнических составов.

Хлораты калия и бария и перхлорат калия распадаются в процессе горения пиротехнических составов с образованием хлоридов.

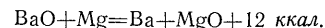
Процесс распада нитратов щелочных или щелочно-земельных металлов протекает по стадиям, например:



В том случае, когда в качестве горючих в составах используют неметаллы (уголь, сера, фосфор) или органические горючие, распад нитратов заканчивается образованием окислов металлов¹ (в данном примере Na_2O); в тех случаях, когда температура горения состава невысока, в продуктах горения содержится значительное количество нитритов (например, при горении смеси нитрата натрия с молочным сахаром). Но в случае применения в качестве горючих очень энергичных восстановителей — металлов магния или алюминия — может произойти и более глубокий распад окислителя — нитрата. Так, реакция горения смеси нитрата бария с магнием может быть выражена уравнением

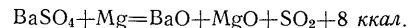


Следует заметить, что реакция взаимодействия магния с окисью бария сопровождается выделением небольшого количества тепла

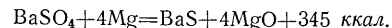


Для нитрата аммония приведено уравнение реакции его взрывчатого разложения, а также уравнение, по которому происходит его распад при взрыве аммоналов, содержащих 35—40% алюминия².

Уравнения реакций распада сульфатов бария и кальция написаны для случая образования сульфидов. При горении смесей сульфатов с магнием или алюминием без доступа кислорода воздуха образования сернистого газа не происходит, так как эти реакции сопровождались бы выделением очень малого количества тепла



Наоборот, реакции с образованием сульфидов принадлежат к числу весьма экзотермичных реакций



Реакции восстановления перекиси бария и двуокиси марганца могут точно так же, как и реакции восстановления нитратов, в некоторых случаях протекать с образованием свободного металла;

¹ Подробнее о продуктах термического распада нитратов и о температурных границах существования нитритов и перекисей щелочных металлов см. в статье Leschewski, Berichte, 72, 1769, 1939.

² Hoilwimmer, Z. Schiess u. Spr., 13, 169, 1918.

Свойства

Окислитель	Молекулярный вес	Удельный вес	Температура плавления в °C	Уравнение реакции распада в условиях, создающихся при горении составов
1	2	3	4	5
KClO ₃	123	2,3	370	2KClO ₃ = 2KCl + 3O ₂
Ba (ClO ₃) ₂ · H ₂ O	322	3,2	414	Ba (ClO ₃) ₂ = BaCl ₂ + 3O ₂
KClO ₄	139	2,5	Разлагается ~610	2KClO ₄ = 2KCl + 4O ₂
NaNO ₃	85	2,2	308	2NaNO ₃ = Na ₂ O + N ₂ + 2,5O ₂
KNO ₃	101	2,1	336	2KNO ₃ = K ₂ O + N ₂ + 2,5O ₂
Sr (NO ₃) ₂	212	2,9	645	Sr (NO ₃) ₂ = SrO + N ₂ + 2,5O ₂
Ba (NO ₃) ₂	261	3,2	592	Ba (NO ₃) ₂ = BaO + N ₂ + 2,5O ₂
NH ₄ NO ₃	80	1,7	169	NH ₄ NO ₃ = 2H ₂ O + N ₂ + 0,5O ₂ NH ₄ NO ₃ = 2H ₂ + N ₂ + 1,5O ₂
CaSO ₄	136	3,0	1450	CaSO ₄ = CaS + 2O ₂
BaSO ₄	233	4,5	1580	BaSO ₄ = BaS + 2O ₂
BaO ₂	169	5,0	Разлагается при красном калении	BaO ₂ = BaO + 0,5O ₂ BaO ₂ = Ba + O ₂
Fe ₃ O ₄	232	5,2	1527	Fe ₃ O ₄ = 3Fe + 2O ₂
MnO ₂	87	5,0	Отщепляет кислород > 530	MnO ₂ = MnO + 0,5O ₂ MnO ₂ = Mn + O ₂
Pb ₃ O ₄	686	9,1	При нагревании разлагается на PbO и O ₂	Pb ₃ O ₄ = 3Pb + 2O ₂
H ₂ O	18	1,0	0	H ₂ O = H ₂ + 1/2O ₂
C ₇ H ₅ N ₃ O ₆	227	1,7	80	C ₇ H ₅ N ₃ O ₆ = 7C + 1,5N ₂ + 2,5H ₂ + 3O ₂

¹ Составлено по данным справочников: Э. В. Бричке, А. Ф. Капу М. П. Славинский, Физико-химические свойства элементов, М., 1952 и др.

² См. А. А. Шидловский, Вода как окислитель в пиротехнических

Таблица 1

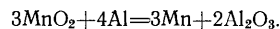
окислителей ¹

Количество кислорода в г, выделяющегося при распаде 100 г окислителя	Количество окислителя, выделяющегося при распаде 1 г кислорода	Теплота образования в ккал/2-моль		Теплота реакции распада (см. главу 5) в ккал на 1 г окислителя	В каких составах используется. Примечания
		окислителя	продуктов распада		
6	7	8	9	10	11
39	2,55	96	106	+0,08	В составах сигнальных огней, дымовых, имитационных
30	3,35	177 (безводной соли)	205	+0,09	Только в составах зеленого огня; применение ограничено ввиду большой опасности составов, содержащих хлорат бария
46	2,16	108	106	-0,01	В зажигательных и составах сигнальных огней
47	2,13	111	101	-0,70	В осветительных, в составах желтого огня, гигроскопичен
40	2,53	119	87	-0,75	В воспламенительных
38	2,65	231	142	-0,42	В трассирующих и составах красного огня
30	3,27	237	133	-0,40	В осветительных, трассирующих, зажигательных, составах зеленого огня
20 60	5,00 1,67	88	H ₂ O 57 (пар)	+0,32 -1,10	Применение незначительно, гигроскопичен
47	2,13	338	111	-1,67	В зажигательных
27	3,64	340	102	-1,02	Изредка в зажигательных составах
9 18	10,59 5,30	150	BaO 133 —	-0,10 -0,89	В воспламенительных
28	3,34	266	—	-0,14	В термитно-зажигательных
18 37	5,44 2,72	125	MnO 93	-1,44	В термитно-зажигательных
9	10,71	175	—	-0,26	Изредка в воспламенительных и зажигательных
89	1,12	68	—	-3,77	Разложение воды происходит при применении окислителей солей-кристаллогидратов ²
42	2,36	13	—	0,06	В фотоосветительных и зажигательных

стинский, Термические константы неорганических веществ, М., 1949.

составах, ДАН СССР, 51, вып. 2, 1, 47, 1946.

примером может служить реакция горения марганцево-алюминиевого термита

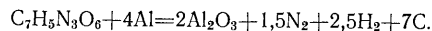


Реакция горения железо-алюминиевого термита также протекает с восстановлением окиси железа до металла.

Исследованиями последних лет¹ установлено, что вода может выполнять роль окислителя в составах, содержащих в себе в качестве горючего такие металлы, как магний или алюминий; эти исследования имеют практическое значение хотя бы потому, что меняют представления на роль в процессах горения кристаллизационной воды, которая может содержаться в некоторых окислителях — солях.

Полинитросоединения могут выполнять роль окислителей в пиротехнических составах только в том случае, когда в качестве горючего в них содержатся высокоактивные металлы (магний, алюминий и др.).

В случае смеси тринитротолуола с алюминием реакция горения или взрыва, протекающая без участия кислорода воздуха, может быть выражена уравнением



В графе 6 табл. 1 указано количество кислорода, освобождающееся при распаде 100 г окислителя. Цифровые данные этой графы вычислены на основании приведенных в графе 5 уравнений реакций распада окислителя. Следует отметить, что пиротехника должно интересоваться не общее количество кислорода, содержащееся в окислителе, а то количество кислорода, которое активно участвует в реакции и расходуется непосредственно на окисление горючего; эти данные и помещены в графе 6.

Как видно из табл. 1, количество кислорода, отдаваемого окислителями (за исключением воды), составляет не более 60% от веса соединения.

Данные графы 7 используются при расчетах процентного содержания компонентов в двойных смесях (см. главу V).

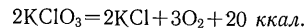
В графах 8 и 9 приведены данные о теплоте образования окислителей и продуктов их распада.

В графе 10 табл. 1 дана весьма существенная характеристика окислителя: количество тепла, поглощаемое или выделяемое при распаде 1 г окислителя.

Для получения при сгорании состава наибольшего количества тепла выгодно, конечно, применять окислители, на разложение которых требуется минимальное количество тепла. Но, с другой стороны, необходимо отметить, что такие составы обычно являются наиболее чувствительными к механическим воздействиям. Особенно же чувствительны к механическим воздействиям и обладают

¹ А. А. Шидловский. Вода как окислитель в пиротехнических составах, ДАН СССР, 51, вып. 2, 127, 1945.

значительными взрывчатыми свойствами составы, содержащие окислители, процесс распада которых протекает с выделением тепла, как, например,



Окислители, распад которых протекает со значительным выделением тепла, могут обнаружить в известных условиях значительные взрывчатые свойства и без смешения с горючими, а сами по себе — как индивидуальные вещества. Так, например, хлораты калия или натрия, нагретые выше температуры плавления, взрываются от сильного удара¹.

Сказанное выше еще в большей степени относится к хлорату бария, так как при его распаде тепла выделяется несколько больше (считая на единицу веса), чем при распаде хлоратов калия или натрия.

Перхлорат калия, взятый в отдельности, взрывчатыми свойствами не обладает².

Из табл. 1 видно, что все окислители, за исключением хлоратов металлов и нитрата аммония, распадаются с поглощением тепла и в той или иной мере понижают общий тепловой баланс пиротехнического состава. Особенно резко расход тепла на распад окислителя заметен в случае использования сульфатов и окисей металлов.

Легкость отдачи кислорода окислителем и количество тепла, необходимое для распада окислителя, находятся между собой в тесной связи. Так, хлораты отдают кислород в процессе горения пиротехнического состава значительно легче, чем нитраты; последние же отдают его легче, чем сульфаты или окислы. Следует отметить, что сульфаты и окислы до настоящего времени применяются в составах только в смеси с магнием, алюминием и некото-

Таблица 2

Вещество	KCl	BaCl ₂	Na ₂ O	K ₂ O	SiO	BaO	Ba	Fe	Mn	Pb	C
Температура плавления в °C	768	900	~800	~800	2430	2196	710	1527	1242	327	>3500
Температура кипения в °C	1415	1440	—	—	—	—	1537	2740	1900	1755	3927

¹ Подробнее см. И. Ф. Блинов. Хлоратные и перхлоратные взрывчатые вещества, Оборонгиз, М., 1941, стр. 40—45.

² По данным последних лет, нуждающимся в проверке, перхлорат калия распадается с выделением тепла: $2\text{KClO}_4 = 2\text{KCl} + 4\text{O}_2 + 1 \text{ ккал}$. Эта цифра крайне мала; отсюда следует, что перхлорат калия как индивидуальное вещество взрывчатыми свойствами обладать не может.

рыми другими веществами, выделяющими при сгорании большое количество тепла.

В табл. 2 приводятся цифровые данные о температуре плавления и кипения некоторых продуктов распада окислителей; по этим данным можно составить представление о наличии или отсутствии газовой фазы и жидких шлаков при горении составов, об интенсивности дымообразования в процессе горения и т. п.

§ 3. Гигроскопичность окислителей

Многие соли, удовлетворяющие большинству предъявляемых к окислителям требований, обладают большой гигроскопичностью. Особенно гигроскопичными являются хорошо растворимые магниевые, кальциевые, натриевые и аммониевые соли.

Количество гигроскопической воды, поглощаемой солями, зависит от влажности и температуры воздуха, от индивидуальных свойств соли и от величины поверхности соприкосновения соли с влажным воздухом.

Если относительная влажность воздуха в помещении больше относительной влажности воздуха, находящегося непосредственно над насыщенным раствором соли, то соль будет притягивать к себе влагу из воздуха, образуя насыщенный раствор. Происходит расплавление кристаллов соли на воздухе. Если же относительная влажность воздуха в помещении меньше относительной влажности воздуха над насыщенным раствором соли, то соль, наоборот, будет подсыхать, а в некоторых случаях может наблюдаться и процесс «выветривания» из кристаллогидратов кристаллизационной воды.

Так, нитрат натрия расплывается при относительной влажности воздуха большей 77%, а при меньшей влажности воздуха подсыхает.

Относительная влажность воздуха над насыщенным раствором соли может быть вычислена делением упругости водяного пара над насыщенным раствором соли (p) на упругость водяного пара над чистой водой (p_0) при одной и той же температуре. Упругость водяного пара обычно выражается в мм ртутного столба.

Вычисленная таким способом относительная влажность над насыщенным раствором нитрата натрия при температуре 20°C составит

$$\frac{p}{p_0} = \frac{13,5}{17,5} = 0,77 \text{ или } 77\%.$$

Имеющиеся в литературе данные о «гигроскопических точках» окислителей — солей, т. е. данные об относительной влажности воздуха над их насыщенными растворами при температуре 20°C, приведены в табл. 3.

В тех случаях, когда вообще не имеется данных об упругости пара над насыщенным раствором соли, о гигроскопичности ее можно судить по величине растворимости соли в воде. Суждение это, правда, будет неточным, но все же можно считать, что гигро-

Таблица 3

Гигроскопичность и растворимость окислителей¹

Окислитель	Относительная влажность в % над насыщенным раствором соли при $t=20^{\circ}\text{C}$	Растворимость безводной соли в воде				
		в г на 100 г раствора				в г-мол на 1000 г раствора при $t=20^{\circ}\text{C}$
		$t=0^{\circ}\text{C}$	$t=20^{\circ}\text{C}$	$t=50^{\circ}\text{C}$	$t=100^{\circ}\text{C}$	
1	2	3				4
Хлораты						
KClO ₃	97	3	7	17	36	0,5
Ba (ClO ₃) ₂	94	17	26	37	51	0,9
NaClO ₃	74	45	50	59	67	4,7
Sr(ClO ₃) ₂	—	—	64	—	—	2,5
Перхлораты						
KClO ₄	99	0,7	1,7	5,1	18	0,1
NH ₄ ClO ₄	96	11	18	30	—	1,5
NaClO ₄	—	—	66	71	75	5,4
Ba (ClO ₄) ₂	—	67	74	79	85	2,2
Перманганат						
KMnO ₄	99	2,7	6,0	14	24 ($t=75^{\circ}$)	0,4
Нитраты						
Ba (NO ₃) ₂	99	4,8	8,1	15	25	0,3
KNO ₃	92,5	12	24	46	71	2,4
Pb (NO ₃) ₂	94	27	34	44	56	1,0
Sr (NO ₃) ₂	86	28	42	48	50	2,0
NaNO ₃	77	42	47	—	63	5,8
NH ₄ NO ₃	67	54	64	78	91	8,0
Mg (NO ₃) ₂	63	33	41	46	73	2,8
Ca (NO ₃) ₂	55	50	56	74	78	3,4
Mn (NO ₃) ₂	33	50	57	77	—	3,2

¹ Данные, помещенные в таблице, заимствованы из литературы, приведенной в конце главы ([8], [9], [10]).

скопичность соли, как правило, при прочих равных условиях тем больше, чем больше растворимость ее в воде.

Как видно из табл. 3, наименее гигроскопичными являются соли: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, KClO_4 , KMnO_4 , KClO_3 , а затем $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и KNO_3 .

Соли, над насыщенным раствором которых упругость пара меньше, чем упругость пара над насыщенным раствором нитрата калия, считаются гигроскопичными.

На практике затруднительна работа с солями, над растворами которых относительная влажность меньше 75—80%.

Вследствие большой гигроскопичности совершенно не употребляются в пиротехнике такие окислители, как $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

По той же причине такой окислитель, как нитрат натрия, применяется в пиротехнических составах только при условии надежной изоляции состава от влаги воздуха.

Нитрат стронция можно применять в пиротехнических составах при условии отсутствия в нем примесей магниевых и кальциевых солей, повышающих гигроскопичность соли.

Соли тяжелых металлов в качестве окислителей в пиротехнике почти не употребляются; причиной этого является их дефицитность, относительно малое количество содержащегося в них кислорода и

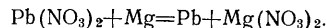
Таблица 4

Нормальные электродные потенциалы E_0 при 25° С
(ряд напряжений)

Электрод	E_0 в вольтах ¹	Электрод	E_0 в вольтах ¹
Li/Li^+	+3,01	Ti/Ti^+	+0,34
K/K^+	+2,92	Sn/Sn^{++}	+0,14
Ba/Ba^{++}	+2,92	Pb/Pb^{++}	+0,13
Sr/Sr^{++}	+2,89	$\text{Pt}(\text{H}_2)/\text{H}^+$	+0,00
Ca/Ca^{++}	+2,84	Cu/Cu^{++}	—0,34
Na/Na^+	+2,71	Cu/Cu^+	—0,51
Mg/Mg^{++}	+2,38	Hg/Hg^+	—0,80
Al/Al^{+++}	+1,66	Hg/Hg^{++}	—0,80
Mn/Mn^{++}	+1,05	Ag/Ag^+	—0,80
Zn/Zn^{++}	+0,76	Au/Au^+	—1,7
Fe/Fe^{++}	+0,44	$\text{Pt}(\text{F}^-)/\text{F}_2$	—2,8

¹ Значения E_0 заимствованы из книги Н. А. Изгарышева и С. В. Горбачева, Курс теоретической электрохимии, Госхимиздат, М.—Л., 1951.

то обстоятельство, что в смесях этих солей с такими металлами, как магний, цинк и т. п., при наличии небольшой влажности может легко протекать обменная реакция, например



Вообще говоря, в пиротехнических составах, содержащих в качестве горючего активные металлы (магний, цинк и др.), для обеспечения достаточной химической стойкости состава при хранении следует употреблять в качестве окислителей преимущественно соли металлов, стоящих в ряду напряжений (см. табл. 4) выше металлов, применяемых в составе.

В тех составах, в которые в качестве горючего входит магний, из растворимых солей в качестве окислителей (как это видно из ряда напряжений) практически можно использовать только соединения калия, бария, стронция и натрия (литиевые соли дороги, а кальциевые соли слишком гигроскопичны).

§ 4. Технические требования, предъявляемые к окислителям

К окислителям, применяемым в пиротехнике, предъявляются следующие требования:

1. Они должны содержать максимальное количество основного вещества (обычно не менее 98—99%).
2. Они должны содержать минимальное количество влаги (не более десятых долей процента).
3. Содержание в окислителях примесей гигроскопических солей и солей тяжелых металлов должно быть минимальным.
4. Водные растворы окислителей должны показывать нейтральную реакцию.
5. В окислителях должны отсутствовать горючие примеси и примеси твердых веществ (песок, стекло и др.), повышающие чувствительность состава к механическим воздействиям.
6. В окислителях должны отсутствовать примеси, понижающие химическую стойкость состава при его хранении (например, примесь броматов к хлоратам), или примеси, ухудшающие специальный эффект состава.

Кроме того, порошок окислителя должен иметь необходимую степень измельчения.

В качестве примера приводятся технические требования на порошок нитрата бария:

- | | |
|--|--------------------------|
| 1. Чистого $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ | не менее 98,5% |
| 2. Влаг | не более 0,5% |
| 3. Нерастворимых в воде примесей | не более 0,3% |
| 4. Хлоридов в пересчете на BaCl_2 | не более 0,1% |
| 5. Тяжелых металлов | следы |
| 6. Реакция водного раствора на лакмус | нейтральная |
| 7. Измельчение | проходит через сито № 40 |

Хлориды являются нежелательными примесями в окислителях, так как они довольно гигроскопичны, о чем свидетельствуют следующие данные об их «гигроскопических точках»:

Соль	KCl	NaCl	NH ₄ Cl	MgCl ₂ ·6H ₂ O
Относительная влажность над насыщенным раствором при $t=20^{\circ}\text{C}$ в %	86	77	80	33

Как влияет добавка хлоридов на гигроскопичность соли, можно видеть из следующих данных:

Состав соли	KClO ₃ химически чистый	То же + 0,05% KCl	То же + 0,1% KCl
Увлажнение соли в % после хранения ее в течение 24 час. при комнатной температуре	0,1	0,3	0,9

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник химика, т. II, ГНТИ хим. литературы, М.—Л., 1951.
2. Позин М. Е., Технология минеральных солей, Госхимиздат, М., 1949.
3. Минниович М. А., Соли азотной кислоты (нитраты), Госхимиздат, М., 1946.
4. Смирнов В. Я., Пиротехнические материалы, Оборонгиз, М., 1939.
5. Шрайбман С. С., Производство бертолетовой соли и других хлоратов, ГОНТИ, М., 1938.
6. Seidell A., Solubilities of inorganic and organic compounds, New-York, vol. 1, 1940.
7. Пестов Н. Е., Физико-химические свойства зернистых и порошкообразных продуктов, изд. АН СССР, М., 1947.
8. Landolt H., Börnstein R., Physikalisch-chemische Tabellen, Berlin, 1931.
9. Marshall A., Explosives, London, vol. II, 1919.
10. Diesnis, Bull. Soc. Chim. de France, 11, 1935, стр. 1901.
11. ГОСТ и технические условия на соответствующие материалы (см. приложения в конце книги).

Глава III

ГОРЮЧИЕ ВЕЩЕСТВА

В настоящей главе рассматриваются горючие вещества в узком смысле этого слова, т. е. такие вещества, которые не выполняют в пиротехнических составах каких-либо других подсобных функций.

Горючие, выполняющие в составах одновременно роль цементаторов или же дымообразователей, будут рассмотрены в последующих главах книги.

§ 1. Выбор и классификация горючих веществ

При выборе горючего для изготовления пиротехнических составов необходимо учитывать все требования, предъявляемые к ним, причем одним из решающих факторов является достижение наилучшего специального эффекта.

Наилучший специальный эффект в зажигательных, осветительных и трассирующих составах, а также в фотоосветительных составах достигается при высокой температуре их горения; в этом случае необходимо применять горючие, выделяющие при сгорании большое количество тепла.

Для дымовых составов высокая температура горения во многих случаях является нежелательной; часто для их изготовления или выбора горючее со средней калорийностью или осуществляют неполное сгорание горючего (например, сгорание углерода в CO).

Большую роль при выборе горючего играют также физико-химические свойства продуктов его окисления. Прежде всего необходимо знать физическое состояние продуктов окисления при комнатной температуре и при температуре горения состава. Так, в осветительных составах избыточное количество газов, получаемое в результате горения, возможно будет оказывать вредное влияние, так как за счет избыточного газообразования будет снижаться количество присутствующих в пламени твердых и жидких частиц; в дымовых составах количество газов, образующихся при горении, должно быть весьма значительным, потому что это обуславливает своевременное выталкивание в атмосферу частичек дымообразующих веществ. Продукты горения термита должны находиться некоторое время в жидком состоянии, так как в противном случае не будет достигнут требуемый эффект зажигания.

При выборе горючего необходимо учитывать интенсивность светового излучения продуктов его окисления, а также распределение энергии этого излучения по спектру.

Большую роль при выборе горючего играет также легкость, с которой можно осуществить его окисление. Например, кремний или графит с большим трудом поддаются окислению даже при применении самых энергичных окислителей (горение в чистом кислороде или смешивание с одним из наиболее энергичных окислителей — хлоратом), вследствие чего применение их в качестве горючих крайне ограничено. Алюминий, взятый в виде достаточно тонко измельченного порошка или пудры, горит достаточно энергично как за счет кислорода окислителя, так и за счет кислорода воздуха¹. Магний, являясь одним из легко окисляемых веществ, даже не будучи тонко измельчен, может полностью сгорать за счет кислорода воздуха. Способность сгорать за счет кислорода воздуха является для горючего в пиротехнических составах весьма желательной, а в некоторых случаях — безусловно обязательной, например, для горючих, используемых в некоторых зажигательных или дымовых средствах.

Некоторые горючие окисляются очень легко вследствие чего смеси их с окислителями чрезмерно чувствительны к удару и трению или же обладают слишком низкой температурой воспламе-

¹ Здесь имеется в виду горение взвеси алюминиевой пудры или порошка в воздухе.

ния. В качестве примера можно привести белый фосфор, который не только нельзя смешивать ни с каким окислителем, но даже нельзя хранить на воздухе во избежание самовоспламенения. Применение смесей красного фосфора с окислителями также весьма ограничено: смеси красного фосфора с хлоратами почти неизбежно подвергаются самовоспламенению, а смеси с другими окислителями (например, с нитратами) обладают чрезмерно большой чувствительностью к удару и трению.

Желательно, чтобы для сгорания весовой единицы горючего вещества требовалось как можно меньше кислорода, так как большое содержание в составе окислителя невыгодно, потому что ведет к понижению количества горючего, а следовательно, и к понижению количества выделяемого тепла.

Кроме того, при выборе горючего должна быть обеспечена достаточная химическая стойкость состава при хранении. Следует учесть, что некоторые комбинации горючих с окислителями, например, смесь хлоратов с серой (подробнее см. гл. XII), являются недостаточно химически стойкими.

Таким образом, применяемые в пиротехнических составах горючие вещества должны удовлетворять следующим основным требованиям:

1. Обладать достаточным тепловым эффектом, обеспечивающим наилучший специальный эффект состава.
 2. Обладать способностью достаточно легко окисляться за счет кислорода окислителя или за счет кислорода воздуха.
 3. Давать при сгорании продукты, обеспечивающие получение наилучшего специального эффекта состава.
 4. Требовать для своего сгорания минимальное количество кислорода.
 5. Быть химически и физически стойкими в интервале температур от -60°C до $+60^{\circ}\text{C}$, быть по возможности устойчивыми к действию слабых растворов кислот и щелочей.
 6. Быть негигроскопичными.
 7. Легко измельчаться.
 8. Не оказывать токсического действия на человеческий организм.
 9. Быть доступными, недефицитными материалами.
- Горючие, применяемые для изготовления пиротехнических составов, можно разделить на следующие категории:

Неорганические горючие

1. Металлы: магний, алюминий, цинк, а также сплавы алюминий-магний (АМ), силикоалюминий, ферросилиций и др. Реже используются железо, сурьма, цирконий. Особенно большую роль в пиротехнических составах играют магний, алюминий и их сплавы.
2. Неметаллы: фосфор, сера, углерод (последний в виде древесного угля, а иногда в виде сажи или графита).

3. Сульфиды: сесквисульфид (P_4S_3), антимоний (Sb_2S_3), пирит (FeS_2), значительно реже используются реальгар (As_2S_2), трехсернистый мышьяк (As_2S_3).
4. Силицид кальция (CaSi_2).

Органические горючие

1. Углеводороды алифатического и карбоциклического ряда и их смеси: бензин, керосин, нефть, бензол, скипидар и др.
2. Углеводы: крахмал, молочный и свекловичный сахар; клетчатка (древесные опилки).
3. Органические вещества других классов: металдегид и др.

§ 2. Физико-химические свойства горючих

Количество тепла Q_1 , выделяющееся при сгорании 1 г простого вещества в окисел, может служить мерилем калорийности горючего при условии его сгорания за счет кислорода воздуха.

Вычисление Q_1 осуществляется делением грамм-молекулярной теплоты образования окисла Q на величину $m \cdot A$, где A — атомный вес, m — количество атомов элемента, входящее в молекулу окисла.

Количество тепла Q_2 , выделяющееся при образовании 1 г окисла, может до некоторой степени служить мерилем калорийности состава, в котором то или иное горючее сгорает за счет кислорода окислителя.

Количество тепла Q_3 , получаемое от деления грамм-молекулярной теплоты образования окисла Q на n — число атомов в молекуле окисла, позволяет судить в известной мере о температуре реакции горения элемента, так как в первом приближении температура реакции горения пропорциональна количеству тепла, которое приходится на 1 грамм-атом, т. е. пропорциональна Q_3 .

В табл. 5 приведены данные о количестве тепла, выделяющегося при сгорании наиболее калорийных элементов.

Наибольшее количество тепла как при сгорании за счет кислорода воздуха, так и при сгорании за счет кислорода окислителя выделяют следующие 13 элементов: бериллий, алюминий, бор, литий, водород, магний, кальций, кремний, титан, ванадий, фосфор, углерод и цирконий. Из них наиболее высокую температуру при горении должны развивать цирконий, алюминий, кальций, магний, а более низкую водород, углерод, литий и фосфор.

В настоящее время из этих элементов в широких масштабах применяются только алюминий, магний, фосфор и углерод.

Основным высококалорийным пиротехническим горючим следует считать алюминий — металл, содержащийся в большом количестве в земной коре и добываемый в очень больших количествах: мировая добыча алюминия в 1943 г. составила более 2 млн. *т*. Второе место принадлежит магнию, мировое производство которого составило в 1941 г. около 80 тыс. *т*.

Таблица 5

Теплота образования окислов наиболее калорийных элементов¹

Элемент		Оксид		Теплота образования в ккал			
Символ	A	Формула	M	на 1 г-моль окисла Q	$Q_1 = \frac{Q}{m_A}$	$Q_2 = \frac{Q}{M}$	$Q_3 = \frac{Q}{n}$
Be	9,0	BeO	25	138	15,3	5,5	69
Al	27,0	Al ₂ O ₃	102	393	7,3	3,9	79
B	10,8	B ₂ O ₃	70	302 ²	14,0	4,3	60
Li	6,9	Li ₂ O	30	142	10,3	4,7	47
H	1,0	H ₂ O	18	68	34,2	3,8	23
Mg	24,3	MgO	40	146	6,0	3,6	73
Ca	40,1	CaO	56	152	3,8	2,7	76
Si	28,1	SiO ₂	60	208	7,4	3,5	60
Ti	47,9	TiO ₂	80	218	4,6	2,7	73
V	51,0	V ₂ O ₅	182	437	4,3	2,4	62
P	31,0	P ₂ O ₅	142	360	5,8	2,5	51
C	12,0	CO ₂	44	94	7,8	2,1	31
Zr	91,2	ZrO ₂	123	258	2,8	2,1	86

Водород применяется только в связанном состоянии в виде органических соединений.

Возможно также применение в пиротехнике водорода в виде гидридов некоторых металлов.

Бериллий является элементом, мало распространенным в земной коре, — мировое производство его в настоящее время не превышает 1—2 тыс. т; как горючее в пиротехнике бериллий не изучен, но можно думать, что составы, изготовленные с его участием, обладали бы ценными свойствами.

Кристаллический бор представляет собой достаточно активное горючее и есть основания надеяться, что в дальнейшем бор найдет себе применение в некоторых пиротехнических составах.

Применение в пиротехнике лития и даже сплавов, заключающих в себе значительный процент лития, трудно осуществимо, так как литий представляет собой металл, чрезвычайно энергично реагирующий с влагой и кислородом воздуха.

Использование в качестве горючего порошкообразного кальция связано с серьезными затруднениями, так как кальций при комнатной температуре энергично реагирует с влагой и кислородом воз-

¹ По данным справочника „Термические константы неорганических веществ, 1949 (II)“.

² Теплота образования B₂O₃ дана по справочнику F. Rossini [14].

духа. Применение кальция в виде сплавов с другими металлами вполне возможно.

Применению в пиротехнике элементарного кремния препятствует его чрезвычайно трудная окисляемость¹; в виде сплавов с магнием, алюминием и другими металлами применение его может дать неплохие результаты.

Титан при сравнительно низких температурах легко может реагировать не только с кислородом, но и с азотом воздуха. Возможность применения титана и его сплавов в качестве пиротехнического горючего имеется, но металл этот пока еще добывается в сравнительно небольшом количестве и очень дорог.

Цирконий является пока дорогим и дефицитным материалом; составы, заключающие в себе цирконий, имеют высокую температуру пламени и большую скорость горения. К достоинствам циркония следует отнести малое количество расходуемого на его сгорания кислорода и малую его способность к коррозии.

Теплоты образования окислов других менее калорийных (считая по характеристикам Q_1 и Q_2) элементов приводятся в табл. 6.

Таблица 6

Теплота образования окислов элементов со средней калорийностью

Элемент		Оксид		Теплота образования в ккал			
Символ	A	Формула	M	на 1 г-моль окисла Q	$Q_1 = \frac{Q}{m_A}$	$Q_2 = \frac{Q}{M}$	$Q_3 = \frac{Q}{n}$
Na	23,0	Na ₂ O	62	99	2,2	1,6	33
K	39,1	K ₂ O	94	85	1,1	0,9	29
Sr	87,6	SrO	104	141	1,6	1,4	70
Ba	137,4	BaO	153	133	1,0	0,8	66
Zn	65,4	ZnO	81	83	1,3	1,0	41
Ce	140,1	CeO ₂	172	233	1,7	1,4	78
C	12,0	CO	28	26	2,2	0,9	13
Hf	178,6	HfO ₂	211	271	1,5	1,3	90
Th	232,1	ThO ₂	264	293	1,3	1,1	98
As	74,9	As ₂ O ₃	230	219	1,5	1,0	31
Sb	121,8	Sb ₂ O ₃	324	230	0,9	0,7	33
S	32,1	SO ₂	64	71	2,2	1,1	24
Se	79,0	SeO ₂	111	56	0,7	0,5	19
Cr	52,0	Cr ₂ O ₃	152	273	2,6	1,8	55
Mn	54,9	MnO	71	93	1,7	1,3	46
Fe	55,8	Fe ₂ O ₃	160	195	1,7	1,2	39

¹ Н. Ф. Жиров в книге «Свечение пиротехнических пламен» указывает, что состав BaO₂+Si горит слабым зеленоватым пламенем.

В табл. 7 приведены для некоторых из простых веществ те физико-химические свойства, о которых упоминалось в § 1 этой главы.

Большинство данных о температуре кипения металлов и окислов, где указана цифра 3000° и выше, является мало надежными и потому цифры эти поставлены нами в скобки.

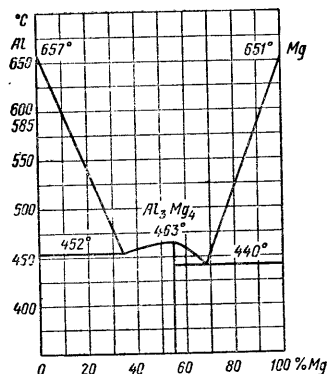
Температура кипения железа в различных литературных источниках указана в пределах от 2450 до 2800° С; нами принято как наиболее достоверное значение 2740° С.

Для температуры кипения MgO в литературе приводятся значения от 2800 до 3600° С.

По ряду металлов второй группы от бария к магнию температура плавления окислов повышается:

Окись металла	BaO	SrO	CaO	MgO
Температура плавления в °С	1923	2430	2572	2800 (частично возгорается при этой тем- пературе)

Того же, повидимому, следует ожидать и для температуры кипения окисей. С учетом того, что температура кипения CaO составляет 2850° С, для температуры кипения MgO следует принять значение ~3100° С.



Фиг. 2. Диаграмма состояния сплавов Mg—Al.

Из применяемых в пиротехнике сплавов металлов следует особо указать на магниево-алюминиевые сплавы (фиг. 2). Интерметаллическое соединение Mg₂Al₃ (сплав с 54 весовыми процентами магния) имеет теплоту образования +49 ккал/г-моль; уд. вес его 2,15, температура плавления 463° С. Этот сплав выгодно отличается от соответствующих смесей магния с алюминием меньшей способностью к коррозии; сплав этот обладает также большой хрупкостью, что дает возможность легко осуществить процесс его измельчения.

Сплавы магния с алюминием, содержащие 85—90% магния, получили название сплавов «электрон».

Таблица 7

Физико-химические свойства горючих — простых веществ и их окислов¹

Горючее	Удельный вес	Температура воспламенения порошка на воздухе в °С	Температура в °С		Количество горючего в граммах, сгорающее за счет 1 г кислорода	Формула окисла	Температура в °С	
			плавления	кипения			плавления окисла	кипения окисла
Бериллий	1,8	>800	1284	2970	0,56	BeO	2520	(3900)
Алюминий	2,7	>800	660	~2400	1,12	Al ₂ O ₃	2050	2980
Бор кристаллический	2,3	>900	2300	2550	0,45	B ₂ O ₃	Размягчается при 800—1100	—
Литий	0,5	180	179	1380	0,87	Li ₂ O	>1700	—
Водород	—	—	Газ	—	0,12	H ₂ O	0	100
Магний	1,7	550	651	1100	1,52	MgO	2800	(~3100)
Кальций	1,5	~600	849	1487	2,50	CaO	2572	2850
Кремний	2,3	>900	1490	~2400	0,88	SiO ₂	1710	2230
Титан	4,5	610	1800	(~3000)	1,50	TiO ₂	1800	<3000
Ванадий	5,9	—	1715	(~3000)	1,27	V ₂ O ₅	690	2245
Фосфор красный	2,2	260	~600	—	0,78	P ₂ O ₅	563	—
Углерод—графит	2,2	—	>3000	—	0,38	CO ₂	Газ	—
То же	2,2	—	>3000	—	0,75	CO	—	—
Цирконий	6,5	~400	1860	>2900	2,85	ZrO ₂	2700	(4360)
Цинк	7,1	~500	419	906	4,09	ZnO	—	1973
Железо	7,9	>500	1535	~2740	2,33	Fe ₂ O ₃	1565	—
Сурьма	0,7	>600	630	1640	5,07	Sb ₂ O ₃	635	1570
Сера	2,1	230	118	441	1,00	SO ₂	Газ	—

¹ Таблица составлена на основании критического сравнения данных, помещенных в справочниках: М. П. Славинский, Физико-химические свойства элементов, Landolt, Physikalisch-Chemische Tabellen и другие ([2], [16]).

В тех случаях, когда не требуется большого выделения тепла и высокой температуры реакции, возможно применение в качестве горючих цинка, сурьмы, железа, антимония, пирита и некоторых других сернистых соединений.

Если выделение большого количества тепла резко ухудшает специальный эффект, то обычно употребляют в качестве горючих различные углеводы. Количество окислителя, добавляемого к ним, должно обеспечить сгорание углерода органического вещества только в окись углерода — CO.

Жидкие углеводороды (бензин, керосин, нефть и др.) применяются в зажигательных смесях, сгорающих за счет кислорода воздуха.

В табл. 8 приведены некоторые физико-химические характеристики для сернистых соединений, а в табл. 9 и далее в тексте дается характеристика различных нефтепродуктов.

Количество тепла, выделяющееся при сгорании 1 г продукта (Q_1), составляет для бензина 11,2 ккал, для нефти 10,8 ккал и для бензола 10,0 ккал. Бензин и керосин замерзают при температуре ниже -80°C , бензол замерзает при $+6^\circ\text{C}$. Содержание водорода в бензине составляет 14—15%, в бензоле — 7,7%.

Скипидар получается из смолистых выделений хвойных деревьев (живицы). Главной составной частью скипидара является непре-

Таблица 8

Физико-химические свойства сернистых соединений

Формула	Молекулярный вес	Удельный вес	Температура в $^\circ\text{C}$		Цвет	Теплота образования в ккал на г-моль	Продукты сгорания	Количество тепла в ккал от сгорания 1 г вещества	Количество вещества в граммах, сгорающее за счет 1 г кислорода
			плавления	кипения					
P_4S_3	220	1,3	172	407	Желтый	77	P_2O_5 и SO_2	3,9	0,86
FeS_2	120	5,0	—	—	Серый	36	Fe_2O_3 и SO_2	1,7	1,36
As_2S_2	214	3,5	320	565	Оранжевый	19	As_2O_3 и SO_2	1,3	1,92
As_2S_3	246	3,5	310	707	Желтый	20	As_2O_3 и SO_2	1,4	1,71
Sb_2S_3	340	4,6	548	—	Черный	36	Sb_2O_3 и SO_2	1,1	2,36

Таблица 9

Свойства нефтепродуктов

Нефтепродукт	Удельный вес	Температура в $^\circ\text{C}$	
		кипения	вспышки
Петролейный эфир	0,64—0,67	50—60	—58
Бензин: а) легкий	0,67—0,72	60—100	—
б) тяжелый	0,72—0,76	100—120	—
Лигронн	—	120—160	+5 до +15
Керосин: а) легкий	0,78—0,84	150—300	+28 до +45
б) тяжелый	0,80—0,87	—	—
Пиронафт	—	270	100
Верстенное масло	0,88—0,89	—	160
Машинное масло	0,90—0,91	—	180—200
Цилиндровое масло	0,91—0,92	—	210—220
Мазут	0,91	300	100—140
Нефть	0,78—0,92	—	30—90
Бензол	0,88	80	—12 до +10

дельный углеводород пинен ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$). Пинен кипит при 156°C , не растворим в воде, растворим в этиловом спирте.

Скипидар отличается от предельных углеводородов большей легкостью окисления, он легко воспламеняется при соприкосновении с концентрированной азотной кислотой.

Ниже указываются свойства некоторых углеводов.

Крахмал ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) $_n$ =[$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3$] $_n$. Теплота образования 1,55 ккал на 1 г, уд. вес 1,6; в холодной воде почти не растворяется, в горячей растворяется значительно лучше; в кислой среде крахмал гидролизует до виноградного сахара:



Молочный сахар $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Уд. вес 1,5; вода удаляется только при 125° , плавится около 200°C (с разложением), восстанавливает фелингову жидкость. При комнатной температуре в 100 г воды растворяется 17 г сахара; при нагревании растворимость в воде сильно увеличивается; в этиловом спирте растворим очень трудно. Теплота образования 651 ккал на 1 г-моль.

Свекловичный (тростниковый) сахар $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. Удельный вес 1,6, плавится при температуре около 160° с небольшим разложением. При комнатной температуре в 100 г воды растворяется 190 г сахара. В этиловом спирте растворим трудно.

Древесина (древесные опилки) в большей своей части состоит из клетчатки ($C_6H_{10}O_5$)_n, содержание которой может доходить до 2/3 от веса сухой древесины.

Теплота образования клетчатки (целлюлозы) составляет 1,55 ккал на 1 г; воздушносухая древесина дает при горении около 3—3,5 ккал/г, целлюлоза 4,2 ккал/г.

§ 3. Технические требования, предъявляемые к горючим

К порошкам металлов, применяющимся в пиротехнике, обычно предъявляют следующие требования:

1. Максимальное содержание активного (неокисленного) металла (для разных металлов и разных сортов порошков от 90 до 98%).

2. Содержание примесей железа и кремния не должно превышать известных пределов, обычно десятых долей процента (за исключением специальных сплавов, содержащих указанные металлы в качестве составной части).

3. Примеси тяжелых металлов (меди, свинца) допускаются лишь в минимальных количествах (обычно — следы).

4. Содержание жиров допускается лишь десятые доли процента, а в некоторых случаях и не допускается вовсе.

5. Содержание влаги допускается также десятые доли процента.

6. Порошок нормируется по степени измельчения.

Примесь кремния является опасной, если он находится в виде соединений (песка, стекла), повышающих чувствительность составов.

Присутствие в порошке металла примесей меди, свинца и железа (в особенности двух первых) может способствовать образованию в увлажненном составе гальванической пары, что, несомненно, ускорит процесс разложения состава при хранении.

Большое содержание жиров замедляет процесс горения и может способствовать увеличению искрения.

Требования, предъявляемые к алюминиевому порошку, следующие:

Активного алюминия	не менее 96%
Окиси алюминия	не более 3%
Примесей железа	не более 0,8%
Примесей кремния	не более 0,6%
Примесей меди и свинца	следы
Жиров	не более 0,5%
Влаг	не более 0,2%

Требования, предъявляемые к магниевому порошку:

Активного металла	не менее 98%
Окиси магния	не более 1%
Железа	не более 0,35%

Кремния	не более 0,15%
Влаг	не более 0,2%
Меди	не допускается
Хлористых солей	следы
Жиров	не допускается
Измельчение:	
Проходит через сито № 30 ¹	100%
Проходит через сито № 60	не более 10%

В неметаллах — тере, фосфоре, сернистых соединениях и др. должны отсутствовать свободные кислоты.

В красном фосфоре должны отсутствовать даже следы желтого фосфора, так как они могут послужить причиной самовоспламенения продукта. Кроме того, необходимо контролировать температуру самовоспламенения красного фосфора (для сорта А — не ниже 250° С).

В случае применения жидких углеводородов особое внимание обращают на температуру кипения, удельный вес и температуру вспышки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брикке Э. В., Капустинский А. Ф. и др. Термические константы неорганических веществ, М.—Л., Изд. АН СССР, 1949.
2. Славинский М. П., Физико-химические свойства элементов, Металлургиздат, М., 1952.
3. Филянд М. А., Семенова Е. И., Свойства редких элементов (справочник), Металлургиздат, М., 1953.
4. Толмачев И. П., Производство алюминиевого порошка, алюминиевой пудры и термита, М.—Л., ГНТИ, 1938.
5. Статья «Алюминиевые сплавы» во втором издании БСЭ, т. 2, 1950.
6. Портной К. И. и Лебедев А. А., Магнелиевые сплавы, Металлургиздат, М., 1952.
7. Лугаськов А. С., Отливка магниевых сплавов, Оборонгиз, М., 1942.
8. Смирнов В. Я., Пиротехнические материалы, Оборонгиз, М.—Л., 1939.
9. Смирнов В. Я., Введение в технологию пиротехнических производств, Оборонгиз, М., 1940.
10. Елютин В. П., Павлов Ю. А., Левич Б. Е., Производство ферросплавов («Электрометаллургия», ч. II), Металлургиздат, М., 1951.
11. Креч Э. И., Цирконий, ЖПХ, X № 10—11, 1937, стр. 1931.
12. Борок Б. А., Ольхов И. И., Порошковая металлургия черных и цветных металлов, Металлургиздат, М., 1948.
13. ГОСТ и технические условия на соответствующие материалы.
14. Rossini F., Wagman D. и др., Selected values of chemical thermodynamic Properties, Washington, 1952.
15. Gmelin's L., Handbuch der anorg. Chemie, 8. Auflage., Berlin. (30-е годы, некоторые выпуски переизданы за последние годы с дополнениями).
16. Landolt H., Börnstein R., Physikalisch-Chemische Tabellen, Berlin, 1931.

¹ Номер сита означает количество отверстий на один линейный сантиметр.

Глава IV

ЦЕМЕНТАТОРЫ

§ 1. Методы уплотнения составов. Назначение цементаторов

Уплотнение пиротехнических составов можно производить различными способами: прессованием, набивкой вручную, шнекованием, а в некоторых случаях и заливкой.

При снаряжении пиротехнических изделий методом шнекования рабочим инструментом является архимедов винт, называемый в данном случае шнек-винтом. Шнек-винт служит здесь одновременно и для подачи составов в оболочку изделий и для их уплотнения внутри этой оболочки.

Уплотнение составов достигается путем приложения извне к снаряжаемым изделиям со стороны, противоположной той, откуда винтом подается состав, противодействия, препятствующего до определенного предела отходу изделия от шнек-винта во время работы последнего¹.

Шнекование является производительным методом снаряжения. Однако его применение в пиротехническом производстве затруднительно ввиду чувствительности пиротехнических составов к механическим воздействиям. С другой стороны, мешает шнекованию пиросоставов и то обстоятельство, что многие пиротехнические составы не обладают в достаточной мере той степенью пластичности, которая требуется при этом методе снаряжения.

Снаряжение методом заливки используется при работе с желтым фосфором, его сплавами и растворами. Зажигательные боеприпасы с жидкими, загущенными или отвержденными горючими (ТГ, напалм и др.) также снаряжаются только путем заливки.

Главным препятствием для работы по этому способу при снаряжении боеприпасов другими видами пиротехнических составов является высокая температура плавления основных компонентов пиротехнических составов — неорганических окислителей и металлических горючих.

Содержание легкоплавких компонентов (имеющих температуру плавления ниже 120—150° С) в пиротехнических составах, содержащих в себе окислитель, обычно не превышает 10—15%; поэтому в большинстве случаев не представляется возможным применить тот прием взмучивания высокоплавлящихся компонентов в жидком расплаве, который применяется, например, при снаряжении заливкой высокопроцентных амматолов (60/40).

Наиболее часто применяющимся методом снаряжения пиротехнических составов является метод холодного прессования на гидравлических или механических прессах.

¹ Подробнее о технике снаряжения методом шнекования см. в книге Н. А. Шиллинга, Взрывчатые вещества и снаряжение боеприпасов, Оборонгиз, М., 1946.

Прессование при повышенной температуре (60—100° С) возможно несколько способствовало бы улучшению качества снаряжения, но такой способ работы был бы слишком опасен, так как при повышении температуры резко увеличивается чувствительность составов к удару и трению.

Как уже указывалось, уплотнение состава необходимо для того, чтобы сделать горение состава более медленным и равномерным. Уплотненный (спрессованный) состав должен обладать большой механической прочностью. Особенно это бывает необходимо в тех случаях, когда изделия, изготовленные из спрессованного пиротехнического состава (факела, звездки, сегменты и пр.), в момент использования их в боевых условиях испытывают значительные разрушающие механические усилия (например, в артиллерийских снарядах при выстреле).

Изделие из спрессованного пиротехнического состава должно обладать настолько большой механической прочностью, чтобы ни при стрельбе, ни при горении состава не наблюдалось растрескивания, отколов или отвалов отдельных кусков состава, так как эти нарушения монолитности состава почти неминуемо приводят к неправильному действию изделия.

Достигнуть высокой прочности спрессованных составов только применением высоких давлений при прессовании не всегда представляется возможным и целесообразным.

В целях увеличения прочности пиротехнических изделий в составы часто вводят связующие вещества, получившие название цементаторов¹. Чаще всего в качестве цементаторов используются искусственные и естественные смолы и некоторые другие органические вещества; но в некоторых случаях возможно применение для этой цели и неорганических веществ: серы, гипса и др.

В некоторых особых случаях введение цементаторов имеет целью придать необходимую прочность зерненым пиротехническим составам; при этом цементатор должен обеспечить необходимую прочность зерен (гранул) при перевозке, хранении и действии изделия.

§ 2. Испытание спрессованных составов на прочность

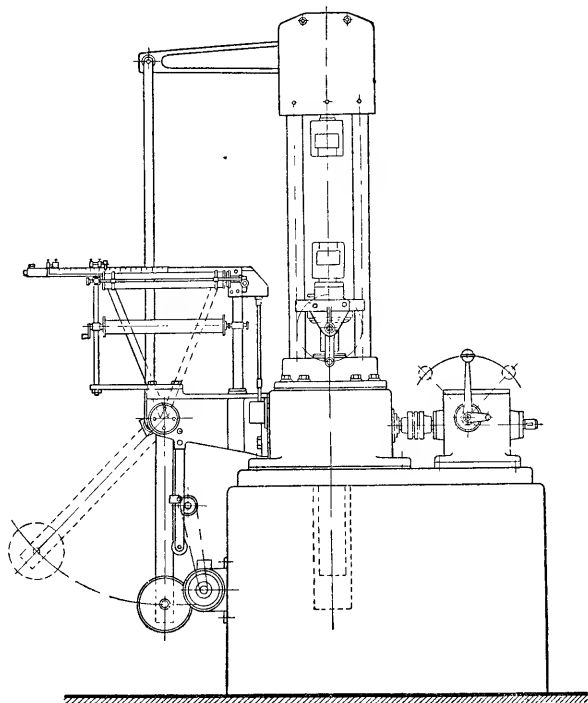
Большинство пиротехнических составов поступает на снаряжение боеприпасов уже в виде спрессованных изделий требуемой формы.

Наиболее часто применяющимся в настоящее время методом испытания прочности изделий из пиротехнических составов является определение усилия (в кг/см²), необходимого для раздавливания опытного цилиндрика из спрессованного пиротехнического со-

¹ Органические цементаторы одновременно являются горючими; введение их также замедляет процесс горения многих составов и увеличивает химическую стойкость составов — подробнее см. § 5 этой главы и главы X и XII.

става. Делается это на специальных испытательных машинах (фиг. 3).

По своей конструкции машина ИМ-4Р относится к типу испытательных машин, имеющих механический привод и рычажно-маят-



Фиг. 3. Испытательная машина ИМ-4Р.

никовый силовизмерительный механизм. Машина имеет самопишущие диаграммные приборы, на которых при производимых на ней испытаниях автоматически вычерчиваются в крупном масштабе кривые нагрузка — деформация¹.

¹ Подробнее о конструкции и работе испытательных машин см. Б. А. Авдеев, Техника определения механических свойств металлов, Металлургиздат, М., 1949, стр. 49—56. При работе с машиной типа ИМ-4Р пользуются специальным приспособлением — реверсором. При работе с машиной типа ИМ-4А необходимость в реверсоре отпадает.

Испытуемый образец спрессованного пиротехнического состава (обычно звездку диаметром 20—25 мм и примерно такой же высоты) помещают между двумя небольшими стальными пластинами и, медленно и с постоянной скоростью сближая эти пластины между собой, находят усилие, которое необходимо для разрушения звездки.

Испытательные машины дают возможность точно определить усилие разрушения звездки, обеспечивают постоянство условий испытания и прежде всего постоянство скорости нарастания нагрузки, а также позволяют записывать кривую, отражающую собой характер деформации звездки при увеличении нагрузки.

Предел прочности при сжатии испытуемого образца δ вычисляется по формуле

$$\delta = \frac{P_{\max}}{S} \text{ кг/см}^2,$$

где $P_{\max}$ — усилие в кг, необходимое для полного разрушения звездки;

S — испытываемая давление площадь испытуемого образца (звездки) в см^2 .

§ 3. Факторы, влияющие на прочность спрессованных составов. Классификация цементаторов

Прочность спрессованного изделия зависит от следующих факторов:

- 1) от свойств основной смеси окислитель — горючее;
- 2) от свойств цементатора и количества его в составе;
- 3) от степени измельчения компонентов и технологии изготовления состава (порядок смешения компонентов, продолжительность смешения, тип смесительного аппарата и др.);
- 4) от способа введения цементатора в состав: в сухом виде, в виде раствора (лака), от концентрации раствора цементатора и т. п.
- 5) от удельного давления прессования и времени выдержки при прессовании;
- 6) от высоты одновременно прессуемого столба, площади прессования и их соотношения между собой.

При прочих равных условиях составы с алюминиевой пудрой после прессования показывают значительно большую прочность, чем составы того же рецепта, но изготовленные на алюминиевом порошке (алюминиевая пудра представляет собой мельчайшие алюминиевые пластинки в отличие от частиц алюминиевого порошка, имеющих неправильную или каплевидную форму).

Несомненно, большое влияние на прочность спрессованного изделия оказывают кристаллическая система и твердость кристаллов прессуемых компонентов. Составы, состоящие из компонентов, об-

ладающих большой твердостью, плохо поддаются прессованию и дают при прочих равных условиях изделия, обладающие меньшей прочностью.

Прочность изделия повышается с повышением давления прессования, но предел прочности изделия при сжатии (δ) обычно не превышает 20—25% от удельного давления прессования.

Таблица 10

Зависимость прочности изделия от давления прессования
(испытывались звезды диаметром 20 мм и такой же высоты)

Рецепт состава в %		Удельное давление прессования в кг/см ²	Предел прочности при сжатии	
Ва (NO ₃) ₂	Алюминиевая пудра		δ^* в кг/см ²	в % от давления прессования
80	20	1000	80	8,0
80	20	2000	176	8,8
80	20	3000	288	9,6
55	45	1000	216	21,6
55	45	2000	384	19,2
55	45	3000	633	21,1

Высота одновременно прессуемого столба состава не должна при одностороннем прессовании превышать диаметр прессуемого изделия более чем в 1½—2 раза. В противном случае передача давления от слоя к слою уже не осуществляется в нужной мере и нижняя часть прессуемого столба остается недостаточно уплотненной. При двустороннем прессовании это соотношение может быть значительно увеличено.

Давление p_h в составе на расстоянии h от пуансона можно вычислить по формуле

$$p_h = p \cdot e^{-Ah},$$

где p — давление у пуансона;

e — основание натуральных логарифмов;

A — константа пропорциональности, изменяющаяся приблизительно обратно пропорционально диаметру прессуемого изделия¹.

В некоторых случаях достаточную прочность спрессованного изделия удается получить и без добавления в состав специальных

* Интересно сравнить данные табл. 10 с пределом прочности на сжатие для строительных материалов: для кирпича глиняного обыкновенного δ составляет 50—150 кг/см², для сосновой древесины δ 300—600 кг/см².

¹ О математических закономерностях процесса прессования см. книгу М. Б. Бальшин, Порошковое металловедение, 1948, М.

связующих веществ — цементаторов. Но обычно для получения достаточно прочных изделий приходится прибегать к введению цементаторов.

Цементаторы увеличивают также и пластичность составов; плотность и прочность составов, содержащих в себе цементатор, при снижении удельного давления прессования уменьшаются в значительно меньшей мере, чем для составов, не содержащих цементаторов.

Чаще других при изготовлении пиротехнических составов употребляются следующие цементаторы:

- 1) искусственные смолы — идитол, бакелит;
- 2) смолы естественного происхождения и продукты их переработки: шеллак, канифоль, резинаты;
- 3) высыхающие масла — олифа;
- 4) клей — декстрин.

Из естественных смол в качестве цементаторов применяются иногда также акарионд, даммара, сандарак и др. Кроме того, в литературе есть указания о возможности применения в качестве цементаторов различных асфальтов и битумов. В некоторых случаях возможно применение в качестве связующих веществ растворов нитроцеллюлозы и каучука в соответствующих растворителях¹.

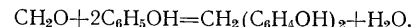
§ 4. Физико-химические свойства цементаторов

Характерными свойствами* смол являются:

- 1) нерастворимость в воде;
- 2) растворимость в органических растворителях;
- 3) способность к образованию пленки при высыхании раствора смолы;
- 4) липкость раствора;
- 5) полная сопротивляемость гниению (отличие от клеящих веществ животного происхождения).

Идитол представляет собой искусственную смолу (типа «новолака»), получаемую путем конденсации избытка фенола с формальдегидом в присутствии кислого катализатора (например, HCl).

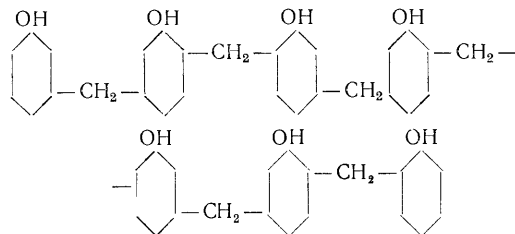
Реакция конденсации в своей начальной стадии протекает в следующем направлении:



Исходный продукт конденсации диоксифенилметан переходит при нагревании в смолу, однако химизм образования этой смолы еще недостаточно ясен.

Весьма вероятной для идитола является формула $\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{O}_7$ и строение, предполагающее участие в реакции конденсации семи молекул фенола:

¹ Для нитроцеллюлозы растворителем может служить спиртоэфирная смесь, для каучука (предварительно высушенного) — бензол, бензин и др.



Повидному, эта формула ($C_{48}H_{42}O_7$) является для идитола наиболее правильной. В пиротехнике до сего времени при расчетах употребляют также формулу $C_{13}H_{12}O_2$.

Теплота образования технического образца идитола, вычисленная на основании теплоты его горения, составляет 0,74 ккал/г, уд. вес 1,25—1,30. Идитол хорошо растворяется в этиловом спирте.

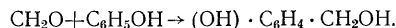
Новолачные смолы хорошо растворимы в алкоголях, практически не растворимы в углеводородах и минеральных маслах. Они стойки по отношению к воде, кислотам, аммиаку и слабым растворам щелочей. Крепкий раствор щелочи разлагает их.

Технические образцы идитола всегда содержат больше или меньшие количества свободного фенола, чем объясняется их красноватая окраска.

Технические требования, предъявляемые к идитолу, сводятся в основном к нормированию температуры его размягчения (для разных сортов не ниже 90—97°), установлению пределов содержания в нем фенола (для разных сортов от 0,1 до 3,0%) и испытанию на отсутствие в нем примесей канифоли (см. ГОСТ 2230—43).

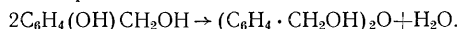
Бакелит — искусственная смола, получаемая путем конденсации фенола с избытком формальдегида в присутствии щелочного катализатора (например, аммиака).

Реакция первоначальной конденсации в случае образования бакелита протекает по схеме



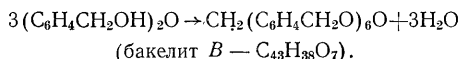
Дальше реакция конденсации протекает при нагревании следующим образом:

Стадия I — образование бакелита А

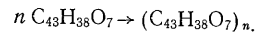


Бакелит А $C_{14}H_{14}O_3$ имеет температуру размягчения 75—100° С, хорошо растворим в этиловом спирте.

Стадия II — образование бакелита В протекает с достаточной скоростью при нагревании до более высокой температуры.



Стадия III — образование бакелита С, происходящая при дальнейшем нагревании бакелита В:



Бакелит С представляет собой неплавкое (но размягчающееся при нагревании) вещество, не растворимое в большинстве обычных органических растворителей. Он очень устойчив к химическим воздействиям и обладает большой механической прочностью.

Бакелит В является промежуточным состоянием смолы и не обладает достаточной устойчивостью к механическим и химическим воздействиям.

В стадии I бакелит А образуется обычно при температуре, не превышающей 100° С. Переход же бакелита из формы А через форму В в форму С осуществляется уже при более высокой температуре: 120—150° С или даже выше (до 180° С).

В пиротехнических составах бакелит А обычно вводится в виде порошка или в виде спиртового лака; переход бакелита в форму С («бакелизация») осуществляется нагреванием спрессованного состава до температуры около 150° С.

Удельный вес бакелитов 1,20—1,29.

Применяется бакелит в качестве цементатора в тех составах и тех изделиях, от которых требуется особая механическая прочность.

Шеллак — естественная смола, выделяется из деревьев, растущих в Южной Азии. Эмпирическая формула шеллака $C_{16}H_{24}O_5$. Уд. вес 1,05—1,20. Шеллак хорошо растворим в этиловом спирте, почти не растворим в бензине. По существующим техническим условиям качество шеллака определяется температурой размягчения (70—100° С), удельным весом, кислотным и иодным числом, а также числом омыления¹. Шеллак является импортным продуктом и в пиротехнических составах может быть с успехом заменен другими цементаторами отечественного происхождения.

Канифоль, или гарпиус, получают из смол хвойных деревьев. Основной составной частью канифоли являются ненасыщенные циклические абиетиновые и пимаровые смоляные кислоты.

Пинабиетиновая кислота имеет формулу $C_{20}H_{30}O_2$.

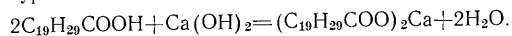
Удельный вес канифоли 1,0—1,1; температура размягчения должна быть не ниже 65° С (см. ГОСТ 797—41).

Канифоль растворима в этиловом спирте, эфире, бензоле и его гомологах, частично в бензине, при нагревании растворяется в олифе.

Резинаты. Резинатами называются продукты взаимодействия канифоли с гидратами окисей или солями соответствующих металлов. Резинат кальция получается сплавлением канифоли с гашеной известью. С некоторым приближением реакция взаимодей-

¹ Подробнее см. К. А. Андрианов, Д. А. Кардашов, Практические работы по искусственным смолам и пластмассам, Госхимиздат, 1946.

сгвия канифоли с гашеной известью может быть изображена следующим уравнением:



Наиболее благоприятной для проведения этой реакции является температура 230—240° С. Но и при соблюдении этого условия реакция не проходит до конца; это видно из того, что резинат кальция характеризуется определенным кислотным числом, правда, значительно меньшим, чем для канифоли (кислотное число для резината кальция должно быть не более 80, а для канифоли оно колеблется в пределах 160—180). Температура размягчения резината кальция значительно выше, чем для канифоли, и находится в пределах 120—150° С.

В качестве растворителей для резината кальция применяются бензин или спирто-бензиновая смесь (в соотношении 1:1).

Из резинатов других металлов возможно применение резината стронция, имеющего некоторые преимущества в тех составах, в которых необходимо получить красную окраску пламени.

Из органических цементаторов, не относящихся к классу смол, следует отметить олифу и декстрин.

Олифа представляет собой продукт полимеризации и частичной оксидации льняного (или конопляного) масла. При комнатной температуре она представляет собой вязкую жидкость светложелтого или светлокорицевого цвета. Уд. вес ее 0,95—0,99, вязкость — от 5 до 15° Энглера (в зависимости от сорта). Получают олифу варкой льняного или конопляного масла. Для ускорения высыхания масляной олифы в нее добавляют сиккативы, или «сушители», — вещества, ускоряющие процесс высыхания. В качестве сиккативов обычно употребляют резинаты или линолеаты марганца, свинца или кобальта.

В пиротехнических составах вводятся лучшие сорта типографской или литографской олифы без сиккативов.

В некоторых случаях в качестве цементаторов в пиротехнических составах применяют раствор канифоли в олифе.

Декстрин — растительный клей, получается при нагревании крахмала в присутствии разбавленных кислот. Формула декстрина $(C_6H_{10}O_5)_n$. Уд. вес 1,04. Декстрин легко растворяется в холодной и горячей воде.

В табл. 11 сопоставлены некоторые физико-химические свойства органических горючих как цементаторов, так и веществ, не обладающих цементирующими свойствами.

Данные графы 4 могут быть использованы при проведении расчетов содержания компонентов в двойных смесях (см. гл. V). Элементарный состав органических горючих и, в частности, содержание в них кислорода играет большую роль при подборе горючего в составах ночных сигнальных огней (см. гл. XVI).

Из неорганических цементирующих веществ в пиротехнике иногда применяют гипс и элементарную серу. Последняя считается

Таблица 11

Физико-химические свойства органических горючих веществ

Название и формула ¹ вещества	Удельный вес	Молекулярный вес	Количество вещества в з. сгорающее за счет 1 г кислорода		Элементарный состав в %		
			до CO и H ₂ O	до CO ₂ и H ₂ O	C	H	O
1	2	3	4	5			
Идитол C ₄₈ H ₄₂ O ₇	1,3	730	0,74	0,42	79	6	15
Бакелит (C ₄₃ H ₃₈ O ₇) _n	1,3	666	0,75	0,42	78	5	17
Шеллак C ₁₆ H ₂₄ O ₅	1,1	269	0,80	0,47	65	8	27
Канифоль C ₂₀ H ₃₀ O ₂	1,1	302	0,57	0,36	79	10	11
Резинат кальция (C ₂₀ H ₂₉ O ₂) ₂ Ca	1,2	643	0,61	0,38	75	9	10
Олифа C ₁₆ H ₂₆ O ₂	0,98	250	0,53	0,36	77	10	13
Касторовое масло C ₁₇ H ₁₆ O ₆	0,96	933	0,58	0,37	79	11	10
Крахмал (C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	1,6	162	1,69	0,85	45	6	49
Молочный сахар C ₁₂ H ₂₄ O ₁₂	1,5	360	1,88	0,94	40	7	53
Метальдегид (C ₂ H ₄ O) ₄	—	176	0,92	0,55	55	9	36
Парафин C ₂₆ H ₅₄	0,91	366	0,43	0,29	86	14	0
Стеарин C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0,94	284	0,52	0,34	76	13	11
Уротропин C ₆ H ₁₂ N ₄	—	140	0,73	0,48	51	9	0
Уголь древесный C ₆ ·H ₂ O	—	90	0,94	0,48	81	2	17
Углерод (графит)	—	12	0,75	0,38	100	—	—

Соли, окрашивающие пламя

Оксалат натрия Na ₂ C ₂ O ₄	—	134	—	8,37	—	—	—
Оксалат стронция SrC ₂ O ₄	—	176	—	10,98	—	—	—

цементатором условно, так как опыты показали, что введение ее в состав отражается на изменении его прочности лишь в очень не-большой степени².

¹ Для упрощения расчетов условные эмпирические формулы даны и для таких высокомолекулярных соединений, как олифа и др.; формулы эти получены на основании элементарного анализа соответствующих веществ и имеют только рабочее значение.

² Это справедливо при холодном прессовании составов, содержащих серу; в случае же горячего прессования при температурах, близких к температуре плавления серы, наличие ее способствует увеличению прочности состава.

Применение гипса в качестве цементатора вызывает необходимость введения в состав некоторого количества воды, что безусловно нежелательно в тех случаях, когда в составе есть порошок металла.

§ 5. Количество вводимого в состав цементатора

Цементатор целесообразно вводить в пиротехнический состав в количестве не более 10—12%.

Следует помнить, что все цементаторы органического происхождения выполняют в составе одновременно и роль горючего, а следовательно, требуют для своего сгорания и соответственного расхода окислителя.

При введении цементатора, особенно канифоли и резината кальция, сильно замедляется процесс горения составов. Поэтому для получения состава с необходимой скоростью горения в основную смесь окислитель — металл цементаторы вводят практически иногда в количествах более 10—12%.

В табл. 12 показана зависимость прочности спрессованного состава от количества введенного цементатора при давлении прессования 3000 кг/см².

Таблица 12

Влияние количества цементатора на прочность состава
(испытывались звездки диаметром 20 мм и такой же высоты)

Рецепты составов в %			Предел прочности при сжатии δ в кг/см ²	Увеличение прочности по сравнению со смесью окислитель—металл в %
Ва (NO ₃) ₂	алюминиевая пудра	идитол		
80	20	0	288	0
78	20	2	408	+42
76	20	4	460	+60
74	20	6	530	+84
72	20	8	562	+95

При увеличении содержания цементатора в составе более 10—12% прочность изделия повышается незначительно.

Наибольшее влияние на увеличение прочности состава органические цементаторы оказывают в том случае, когда они вводятся в составы в виде раствора в соответствующем растворителе (в виде лака).

ЛИТЕРАТУРА

1. Лосев И. П. и Петров Г. С., Химия искусственных смол, Госхимиздат, М.—Л., 1951.
2. Киселев В. С., Олифа и лаки, Госхимиздат, М., 1940.
3. Андриянов К. А., Кардашов Д. А., Практические работы по искусственным смолам и пластмассам, Госхимиздат, М.—Л., 1946.

4. Лазарев А. И., Сорокин М. Ф., Синтетические смолы для лаков, Госхимиздат, М.—Л., 1953.
5. Смирнов В. Я., Пиротехнические материалы, Оборонгиз, М., 1939.
6. Шайбер И., Химия и технология искусственных смол, Госхимиздат, М.—Л., 1949.
7. Пауэрс П., Синтетические смолы и каучуки, Госхимиздат, М.—Л., 1948.
8. Крейцер Г., Асфальты, битумы и пеки, Госстройиздат, Л., 1939.
9. Элисс К., Химия синтетических смол, т. 1 и 2, Госхимиздат, М., 1940.
10. Сборник стандартов и технических условий на пластмассы, Госхимиздат, М., 1950.
11. Козловский А. Л., Производство и переработка синтетических смол, Росгизмостром, М., 1949.
12. Дриберг А. Я., Технология пленкообразующих веществ, Госхимиздат, М., 1948.

Глава V

ПРИНЦИПЫ СОСТАВЛЕНИЯ И РАСЧЕТА ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ

После выбора компонентов необходимо решить задачу о том, в каких весовых соотношениях компоненты должны находиться в составе.

Основные положения для расчета двойных и многокомпонентных смесей были даны во второй половине XIX столетия русскими пиротехниками Ф. Ф. Матюкевичем и П. С. Цытовичем.

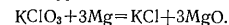
При расчете они исходили из положения, что все содержащееся в двойных смесях горючее сгорает за счет кислорода окислителя; возможность участия кислорода воздуха в процессе горения состава не учитывалась.

Тройные и многокомпонентные смеси они рассматривали, как состоящие из двух или большего числа двойных смесей. Соотношение между двойными смесями, образующими многокомпонентный состав, устанавливали путем испытания многих вариантов, из которых выбирали состав, дающий лучший пиротехнический эффект.

§ 1. Составление и расчет двойных смесей

Для получения рецепта двойной смеси требуется написать уравнение реакции горения и на основании этого уравнения произвести расчет весовых соотношений между окислителем и горючим.

Пример 1. Реакция горения двойной смеси, содержащей хлорат калия и магний, может быть выражена уравнением



На 123 г хлората калия должно приходится $24,3 \times 3 = 72,9$ г (округленно 73 г) магния. Сложив полученные величины 123 г + 73 г = 196 г, мы получаем общее количество состава в граммах. Отсюда нетрудно найти, что в 100 г состава будет содержаться

$$\text{KClO}_3 \frac{123 \cdot 100}{196} = 62,8 \text{ г}; \quad \text{Mg} \frac{73 \cdot 100}{196} = 37,2 \text{ г}.$$

Округляя полученные цифры, получаем рецепт состава 63% KClO₃; 37% Mg.

Но далеко не всегда даже в случае двойных смесей мы можем написать состав конечных продуктов реакции с полной уверенностью в том, что написанное будет соответствовать действительности.

Это можно сделать в том случае, когда имеются данные химического анализа продуктов горения.

Но эти данные имеются для сравнительно небольшого количества составов или двойных смесей.

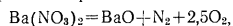
Не имея данных анализа продуктов горения, мы можем говорить только о *вероятном* уравнении реакции горения.

В связи с этим следует говорить о наиболее вероятных в данном конкретном случае уравнениях распада окислителя и наиболее вероятных продуктах окисления горючего.

В табл. I в главе II приведены такие наиболее вероятные уравнения распада окислителей, а в табл. 7 в главе III — продукты окисления неорганических горючих. Пользуясь ими, во многих случаях можно написать вероятное уравнение реакции горения двойной смеси, и найти рецепт состава.

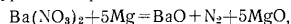
Пример 2. Составить уравнение реакции горения и найти рецепт двойной смеси, состоящей из нитрата бария и магния.

В табл. I находим уравнение распада окислителя



а в табл. 7 указание, что продуктом окисления магния является MgO.

Используя кислород, выделяющийся при распаде окислителя, на окисление магния, мы получаем уравнение реакции

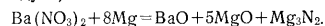


и определяем рецепт состава:

Нитрата бария	68%
Магния	32%

Этим рецептом во многих случаях практически можно пользоваться.

Но вместе с тем известно, что при недостатке кислорода магний может реагировать и с азотом, и потому для двойных смесей с большим чем 32%-ным содержанием магния может быть написано уравнение реакции горения (без участия кислорода воздуха)



Отсюда получаем рецепт состава:

Нитрата бария	57%
Магния	43%

Производя расчеты и составляя предполагаемые уравнения реакции горения, следует руководствоваться в числе других и термохимическими соображениями. Так, например, в данном случае, следует учесть, что при соединении магния с азотом тепла выделяется примерно в 3 раза меньше, чем при соединении магния с кислородом, и поэтому направить реакцию в сторону образования нитридов не представляется выгодным.

Еще Ф. Ф. Матюкевичем и П. С. Цытовичем было указано, что при составлении уравнений горения составов, содержащих в себе

уголь или органические горючие, можно вести расчет или на полное окисление горючего с образованием углекислого газа и воды или при уменьшенном содержании окислителя рассчитывать на образование окиси углерода и воды.

Пример 3. Составить уравнение реакции горения смесей нитрата калия с идиолом.

Принимая для идиолола упрощенную формулу $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$, получаем два уравнения

1. $12\text{KNO}_3 + \text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2 = 6\text{K}_2\text{O} + 6\text{N}_2 + 13\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.
2. $34\text{KNO}_3 + 5\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2 = 17\text{K}_2\text{O} + 17\text{N}_2 + 65\text{CO} + 30\text{H}_2\text{O}$, которые отвечают рецептам:

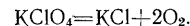
Нитрата калия	86%	идиолола	14%
Нитрата калия	77%	идиолола	23%

В данном случае уравнения реакций только в известной мере соответствуют действительности, так как известно, что в случае горения смесей нитрата калия с органическими горючими образуются и некоторые количества нитрита и перекиси калия, а при соединении окиси калия с углекислотой образуется карбонат калия.

Подбор коэффициентов при расчете смесей (особенно с органическими горючими) требует много времени. В связи с этим А. Н. Демидовым было предложено пользоваться упрощающими вычисления подсобными таблицами, в которых указано, сколько граммов окислителя потребуется для выделения 1 г кислорода и какое количество горючего может быть окислено 1 граммом кислорода.

Эти таблицы составлялись следующим образом.

Известно, что в условиях горения составов перхлорат калия разлагается по уравнению



Отсюда следует, что для получения 1 г кислорода необходимо затратить

$$139 : 64 = 2,17 \text{ г KClO}_4.$$

Также известно, что окисление алюминия протекает по уравнению



$$54 \text{ г} \quad 48 \text{ г}$$

Отсюда следует, что 1 граммом кислорода может быть окислено 54 : 48 = 1,12 г алюминия.

Такие данные для окислителей и горючих помещены в табл. 1, 7 и 11.

Пользование ими сильно упрощает расчеты.

Пример 4. Найти рецепт состава зеленого огня содержащего хлорат бария и шеллак, если должно быть обеспечено полное сгорание шеллака в углекислый газ и воду.

В графе 7 табл. 1 для хлората бария находим число 3,35, а в графе 4 табл. 11 число 0,47 для шеллака. Эти числа выражают весовые количества компонентов, входящих в смесь (в г):

Хлорат бария	3,35
Шеллак	0,47
Всего смеси	3,82

или в процентах:

Хлорат бария	87,5%
Шеллак	12,5%

§ 2. Составление и расчет тройных и многокомпонентных смесей

В некоторых случаях тройные смеси действительно можно рассматривать как состоящие из двух двойных смесей, содержащих в себе один и тот же окислитель.

Но во многих случаях наличие в составе двух разных горючих резко изменяет направление реакции и тогда такой подход оказывается неприемлемым. Так, например, в случае состава: нитрат бария+алюминий+сера происходит взаимодействие между алюминием и серой с образованием Al_2S_3 , который затем может сгорать в Al_2O_3 и SO_2 .

В числе продуктов горения такого состава могут быть:

BaO , Al_2O_3 , $Ba(AlO_2)_2$, BaS , $BaSO_4$, Al_2S_3 , SO_2 , N_2 и др.

Состав продуктов горения зависит не только от соотношения компонентов в составе, но и от условий горения состава: от давления окружающей среды, от начальной температуры, от плотности состава, от диаметра факела и т. п.

При ориентировочных расчетах для тройных составов, содержащих в себе окислитель, металлическое горючее и органическое горючее (цементатор), может быть использован следующий прием.

Пример 5. Найти рецепт тройной смеси нитрат бария+магний+идитол при условии полного сгорания идитола в углекислый газ и воду.

Составляя уравнения реакции или используя таблицы А. Н. Демидова, находим содержание компонентов в двух двойных смесях:

Нитрата бария	68%;	магния	32%
Нитрата бария	88%;	идитола	12%

Считая, что содержание 4% идитола в составе обеспечит достаточную механическую прочность осветительной звездки, выбираем соотношение двойных смесей равным 2:1.

Исходя из этого условия, осуществляем расчет, который сводится к арифметическим вычислениям и почти не требует пояснений. Цифра 3, стоящая в знаменателе всех приводимых ниже дробей,

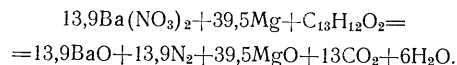
получается в результате сложения весовых частей двойных смесей, входящих в тройной состав:

$$\text{Нитрат бария } \frac{68 \cdot 2}{3} + \frac{88 \cdot 1}{3} \approx 75\%.$$

$$\text{Магний } \frac{32 \cdot 2}{3} \approx 21\%.$$

$$\text{Идитол } \frac{12 \cdot 1}{3} = 4\%.$$

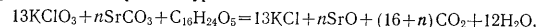
Суммарное уравнение реакции горения этого состава может быть выражено уравнением



Очевидно, что выбранное наудачу соотношение между двумя двойными смесями не является оптимальным, и полученный рецепт в значительной степени является ориентировочным и подлежит экспериментальному уточнению с учетом тех специальных требований, которые предъявляются к осветительным составам.

В некоторых составах сигнальных огней соль, окрашивающая пламя (при формальном подходе к уравнению реакции горения без учета промежуточных продуктов горения), не принимает участия в процессе горения состава.

Пример 6. Найти рецепт состава красного огня, содержащего в себе хлорат калия, карбонат стронция и шеллак. Реакция горения этого состава может быть приблизительно выражена уравнением



Практика показывает, что для получения пламени хорошего красного цвета достаточно взять 20—25% карбоната стронция, а оставшиеся 80—75% распределяются между хлоратом калия и шеллаком на основании написанного выше уравнения реакции.

При наличии в составе 25% карбоната стронция мы получаем рецепт:

Хлората калия	63%
Карбоната стронция	25%
Шеллака	12%

§ 3. Расчет составов с отрицательным кислородным балансом

Во многих случаях специальный эффект пиротехнических составов не снижается, а наоборот, повышается, если в процессе сгорания горючего принимает участие не только кислород окислителя, но и кислород воздуха.

Это происходит потому, что для очень многих видов составов (осветительных, зажигательных и др.) специальный эффект повышается с увеличением теплового эффекта реакции горения состава. Тепловой эффект при прочих равных условиях будет тем больше,

чем меньше в составе окислителя и, как следствие этого, чем больше в них будет содержаться полностью сгорающего (хотя бы частично и за счет кислорода воздуха) горючего.

Хороший специальный эффект от пиротехнических составов, содержащих в себе избыток горючего, получается обычно в тех случаях, когда горючее представляет собой легко окисляющееся вещество, способное частично сгорать за счет кислорода воздуха.

Наиболее типичным примером горючего, сгорание которого в пиротехническом составе может происходить частично и за счет кислорода воздуха, является магний. В некоторых случаях рационально построение на основе магния даже таких составов, где лишь половина его окисляется за счет кислорода окислителя, а другая сгорает уже за счет кислорода воздуха.

Наоборот, составы, заключающие в себе трудно окисляемое горючее (грубодисперсные частицы алюминия, кремний, некоторые органические вещества), должны содержать достаточное для его полного сгорания количество окислителя, так как в этом случае горючие уже не смогут сгореть за счет кислорода воздуха.

Количество горючего, которое может сгореть за счет кислорода воздуха, определяется опытным путем.

Пиротехнические составы, содержащие в себе избыток окислителя сверх того, что необходимо для полного окисления горючего, называют составами с положительным кислородным балансом; избыток окислителя, не участвующего активно в процессе горения состава, является во всех случаях безусловно вредным. Составы с положительным кислородным балансом в пиротехнике практически не применяются.

Составы, содержащие в себе только такое количество окислителя, какое необходимо для полного сгорания всего содержащегося в составе горючего (или горючих), называют составами с нулевым кислородным балансом. Участие кислорода воздуха в процессе горения таких составов возможно, но невелико и не является обязательным.

Составы, содержащие в себе окислитель в количестве, недостаточном для того, чтобы обеспечить полное сгорание горючего, называют составами с отрицательным кислородным балансом.

Большинство применяемых в настоящее время пиротехнических составов является составами с отрицательным кислородным балансом. Эффективность действия таких составов в очень большой мере зависит от того, в какой степени кислород воздуха может практически принять участие в процессе горения.

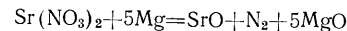
Под термином «кислородный баланс (n) состава» понимают то количество кислорода в граммах, добавление которого необходимо для полного окисления всех горючих элементов в 100 г состава.

Отношение количества окислителя, которое содержится в составе, к количеству, необходимому для полного сгорания всего содержащегося в составе горючего, называют коэффициентом обеспеченности горючего окислителем (k).

Кислородный баланс, при котором от состава получается наилучший специальный эффект, называют оптимальным кислородным балансом.

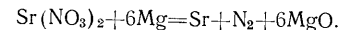
Под термином «активный» кислородный баланс понимают отдачу окислителем в процессе горения состава только непрочного связанного, так называемого «активного» кислорода.

Так, например, уравнение реакции



составлено, исходя из «активного» кислородного баланса. В случае «полного» кислородного баланса в расчет принимается весь кислород, содержащийся в окислителе, и уравнение составляется, исходя из предположения, что по крайней мере в зоне пламени получается в свободном виде металл, содержащийся в окислителе.

Так, например, приводимое ниже уравнение реакции составлено, исходя из «полного» кислородного баланса



Составы с «полным» кислородным балансом принадлежат, конечно, к составам с отрицательным кислородным балансом.

Ниже приводится пример расчета составов с отрицательным кислородным балансом.

При расчете в качестве задания указывается требуемый кислородный баланс (в граммах).

Пример 7. Рассчитать двойную смесь хлората калия + магний при условии, что ее кислородный баланс $n = -20$ г О₂.

В табл. 1 и 7 находим для хлората калия и магния соответственные числа 2,55 и 1,52.

Вычисляем, что 20 г кислорода окисляют $20 \times 1,52 = 30,4$ г магния.

Остающиеся 69,6 г состава должны быть рассчитаны обычным путем на нулевой кислородный баланс.

Содержание хлората калия в составе получается равным

$$\frac{2,55 \cdot 69,6}{2,55 + 1,52} = 43,6\%,$$

а магния в составе будет $100 - 43,6 = 56,4\%$.

За счет кислорода окислителя будет сгорать $56,4 - 30,4 = 26,0\%$ магния.

Коэффициент обеспеченности горючего окислителем будет в данном случае равен $k = 26,0 : 56,4 = 0,46$.

Подобный расчет может быть аналогичным образом осуществлен и для многокомпонентных смесей.

Во многих случаях необходимо определить расчетным путем рациональности уже имеющегося (разработанного) рецепта состава. В частности, вычисление кислородного баланса n и коэффициента k дает возможность судить о степени необходимости сопоставления состава в момент его горения с кислородом воздуха; вычисление этих величин дает возможность выяснить причины искрения состава и т. п.

Порядок вычисления n и k показан в следующем примере.
Пример 8. Рассчитать n и k для состава желтого огня, имеющего рецепт (в процентах):

Хлората калия	60
Оксалата натрия	25
Шеллака	15

В табл. 11 и 1 находим, что для сгорания в углекислый газ и воду 0,47 г шеллака или 8,37 г оксалата натрия необходимо 2,55 г хлората калия. Следовательно, для сгорания 15 г шеллака требуется: хлората калия $\frac{2,55 \cdot 15}{0,47} = 81,5$ г, а для сгорания 25 г оксалата натрия необходимо хлората калия $\frac{2,55 \cdot 25}{8,37} = 7,6$ г.

Отсюда коэффициент обеспеченности горючих окислителем для данного состава будет:

$$k = \frac{60}{81,5 + 7,6} = 0,67,$$

а значение кислородного баланса n для данного состава получим равным

$$n = \frac{60 - (81,5 + 7,6)}{2,55} = -11,4 \text{ г O}_2.$$

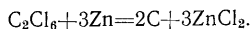
§ 4. Расчет металлохлоридных составов и составов сигнальных огней, содержащих в себе хлорорганические соединения

В металлохлоридных составах роль окислителя выполняет хлорорганическое соединение, роль горючего — порошок активного металла.

Окислитель в составах этого типа должен быть взят в таком количестве, чтобы содержащегося в нем хлора хватило бы на полное окисление металла.

Так, например, на каждый g -атом цинка необходимо взять окислителя столько, чтобы в нем содержалось 2 g -атома хлора.

Исходя из этого, уравнение реакции между гексахлорэтаном и цинком должно быть написано следующим образом:



Для упрощения расчетов может быть использована табл. 13, в которой указывается, какое количество окислителя отдает при распаде 1 г хлора и количество металла, соединяющегося с 1 г хлора.

Таблица 13

Хлорорганическое соединение (окислитель)	Молекулярный вес	Количество вещества, отдающее 1 г хлора	Горючее — металл	Атомный вес	Количество металла, соединяющегося с 1 г хлора
Четыреххлористый углерод — CCl_4	154	1,08	Цинк	65,4	0,92
Гексахлорэтан — C_2Cl_6	237	1,11	Алюминий	27,0	0,27
Гексахлорбензол — C_6Cl_6	285	1,34	Магний	24,3	0,34
Гексахлорциклогексан — $C_6H_6Cl_6$	291	1,37	Цирконий	91,2	0,64
Поливинилхлорид — $(C_2H_3Cl)_n$	60,5	1,76	Железо	55,8	0,53 (образуется $FeCl_3$)
			Железо	55,8	0,79 (образуется $FeCl_2$)

Пример 9. Рассчитать содержание компонентов в двойной смеси гексахлорэтан + алюминий.

Решение.

Гексахлорэтана	1,11 г
Алюминия	0,27 г
Всего смеси	1,38 г

или в процентах

Гексахлорэтана	$\frac{1,11 \cdot 100}{1,38} = 80,5\%$
Алюминия	$100 - 80,5 = 19,5\%$

Более сложным является расчет тройных смесей, содержащих в себе хлорорганические соединения.

Пример 10. Рассчитать состав зеленого огня, содержащего нитрат бария + гексахлорэтан + магний.

Практика показывает, что для получения пламени хорошей цветности составы зеленого и красного огней с окислителями — нитратами должны содержать в себе не менее 15% хлорорганических соединений. Отсюда вытекает дополнительное условие: состав должен содержать 15% гексахлорэтана, углерод которого должен быть как минимум окислен до CO .

Решение. На соединение с 15% C_2Cl_6 потребуется $\frac{15 \cdot 0,34}{1,11} = 4,6\%$ магния.

Разлагаясь, гексахлорэтан образует $\frac{15 \cdot 24}{237} = 1,5\%$ углерода, который по условию должен быть окислен до CO. Пользуясь табл. 1 и 11, находим необходимое для его окисления количество нитрата бария

$$0,75 - 3,27;$$

$$1,5 - x.$$

$$x = 6,5\% \text{ Ba(NO}_3)_2.$$

Теперь нам известно, что в 100 г состава должно содержаться

$$15 \text{ г C}_2\text{Cl}_6 + 4,6 \text{ г Mg} + 6,5 \text{ г Ba(NO}_3)_2.$$

Узнаем, сколько граммов состава приходится на двойную смесь $\text{Ba(NO}_3)_2 + \text{Mg}$

$$z = 100 - 15 - 4,6 - 6,5 = 73,9 \text{ г.}$$

Пользуясь таблицами 1 и 7, находим, что в 73,9 г смеси содержится

$$\frac{3,27 \cdot 73,9}{3,27 + 1,52} = 48,7 \text{ г Ba(NO}_3)_2 \text{ и } 25,2 \text{ г магния.}$$

Подводя итоги вычислениям, получаем рецепт:

Нитрата бария 48,7 + 6,5 = 55,2%

Гексахлорэтана 15%

Магния 25,2 + 4,6 = 29,8%.

Пример 11. Рассчитать состав зеленого огня, исходя из предыдущего рецепта с добавлением в него цементатора шеллака 5%, сгорающего до CO и H₂O

Решение. Пользуясь табл. 1 и 11, находим, что 5% шеллака требуют для своего сгорания

$$\frac{3,27 \cdot 5}{0,80} = 20,4\% \text{ Ba(NO}_3)_2.$$

В 100 г состава смеси нитрат бария + шеллак будет 20,4 + 5 = 25,4 г.

Мы уменьшаем в предыдущем составе количество двойной смеси нитрата бария + магний на эту величину:

$$73,9 - 25,4 = 48,5 \text{ г}$$

и находим, что в 48,5 г смеси нитрата бария + магний содержится 32,0 г нитрата бария и 16,5 г магния; суммируя данные, получаем рецепт:

Нитрата бария 6,5 + 20,4 + 32,0 = 58,9%

Магния 4,6 + 16,5 = 21,1%

Гексахлорэтана 15%

Шеллака 5%

ЛИТЕРАТУРА

1. Быстров И. В., Краткий курс пиротехники, Оборонгиз, часть 1, М., 1940.
2. Демидов А. Н., Введение в пиротехнику, Воениздат, М., 1939.
3. Цытович П. С., Опыт рациональной пиротехники, СПб., 1894.
4. Матюкевич Ф. Ф., Собрание формул и рецептов потешной пиротехники, СПб., 1861.

Глава VI

ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ ГОРЕНИЯ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ

Количество теплоты, выделяющееся при горении пиротехнического состава, в значительной мере определяет его специальный эффект.

Количество теплоты, выделяющееся при сгорании 1 г пиротехнического состава, называется тепловым эффектом реакции горения состава.

Тепловой эффект реакции горения пиротехнических составов может быть определен двумя путями:

- 1) вычислением с использованием закона Гесса и
- 2) экспериментально — сжиганием пиротехнических составов в калориметрической бомбе.

§ 1. Вычисление теплового эффекта реакции горения

Расчеты проводят на основании закона постоянства сумм теплоты, открытого в 1840 г. русским академиком Г. И. Гессом. Этот закон гласит: «Если система один раз переходит из состояния 1 в состояние 2 непосредственно или через некоторый ряд промежуточных состояний, а во второй раз — через другой ряд промежуточных состояний, то тепловой эффект непосредственного превращения равен сумме тепловых эффектов отдельных промежуточных реакций, или сумма эффектов первого ряда превращений равна сумме эффектов второго ряда». Иначе говоря,

$$Q_{1,3} = Q_{1,2} + Q_{2,3},$$

где $Q_{1,3}$ — количество теплоты, выделяемое или поглощаемое при переходе системы из состояния 1 в состояние 3, $Q_{1,2}$ и $Q_{2,3}$ — количества теплоты, выделяемые или поглощаемые при соответствующих переходах системы из состояния 1 в состояние 2, и из состояния 2 в состояние 3.

Из закона Гесса следует, что теплота образования продуктов горения пиротехнического состава непосредственно из элементов равна сумме теплот образования компонентов состава, к которой следует добавить количество тепла, выделяющегося при реакции горения состава. Следовательно, теплота реакции горения определяется как разностью между теплотой образования продуктов горения и теплотой образования компонентов состава:

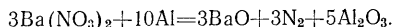
$$Q_{2,3} = Q_{1,3} - Q_{1,2}$$

теплота горения теплота образования теплота образования
пиротехнического продуктов горения компонентов состава
состава

Горение пиротехнического состава протекает обычно со сравнительно небольшой скоростью и в открытом пространстве; исходя из этого, можно считать, что горение происходит при постоянном давлении. Так как в расчетных термохимических таблицах обычно приводятся теплоты образования соединений при постоянном давлении, то и по приведенной формуле вычисляется теплота реакции $Q_{2,3}$ при постоянном давлении¹.

Данные о теплоте образования многих окислителей и продуктов их распада приведены в табл. 1, а теплота образования окислов — в табл. 5 и 6 (см. гл. III). В табл. 14 приведены данные о теплоте образования некоторых соединений и возможных продуктов их горения.

В качестве примера вычисления количества теплоты, выделяющегося при горении пиротехнического состава, приводим расчет теплового эффекта реакции горения смеси:



Теплота образования продуктов горения

$$5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \dots 393 \cdot 5 = 1965$$

$$3 \text{ BaO} \dots 133 \cdot 3 = 399$$

$$\hline 2364 \text{ ккал } (Q_{1,3})$$

Теплота образования компонентов состава

$$3\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \dots 237 \cdot 3 = 711 \text{ ккал } (Q_{1,2}).$$

Теплота реакции горения

$$Q_{2,3} = 2364 - 711 = 1653 \text{ ккал.}$$

Сумма по весу $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и алюминия

$$M = 261,4 \cdot 3 + 27,0 \cdot 10 = 1054.$$

Тепловой эффект состава в ккал/г

$$q = \frac{1653}{1054} = 1,568 \text{ ккал/г.}$$

¹ Этим расчет теплоты горения пиротехнических составов отличается от расчета теплоты разложения взрывчатых веществ, где вычисляют Q_v . Только при взрывчатом разложении пиротехнических составов можно считать с некоторым приближением, что реакция протекает при постоянном объеме, и следует вводить поправку на отсутствие работы расширения образующихся газов.

$$Q_v = Q_p + 0,57p,$$

где Q_v — теплота реакции при постоянном объеме в ккал;

Q_p — теплота реакции при постоянном давлении в ккал;

p — число образующихся при реакции молей газообразных продуктов.

Величина 0,57 вычисляется по уравнению состояния $pv = RT$ как произведение RT , где $R = 1,98 \text{ кал/}^\circ\text{C}$ и $T = 273 + 15^\circ$ (см. также А. В. Раковский, Введение в физическую химию, гл. IV, § 55—57, 1937).

Таблица 14
Теплота образования компонентов пиротехнических составов
и некоторых продуктов их горения¹

Соединение	Теплота образования в ккал/г-моль	Соединение	Теплота образования в ккал/г-моль	Соединение	Теплота образования в ккал/г-моль
NaF	136	SrO ₂	154	Крахмал C ₆ H ₁₀ O ₅	227
Na ₃ AlF ₆	758	Sr ₃ N ₂	92	Моночный сахар C ₁₂ H ₂₂ O ₁₂	651
Na ₂ SiF ₆	669	SrSO ₄	342	Этиловый спирт жидкий C ₂ H ₆ O	67
NaHCO ₃	226	SrCl ₂	198	Этиловый эфир жидкий C ₄ H ₁₀ O	65
Na ₂ CO ₃	271	BaCO ₃	285	Шеллак C ₁₈ H ₂₄ O ₆	227
Na ₂ C ₂ O ₄	315	Ba ₃ N ₂	90	Идитол C ₄₈ H ₄₂ O ₇	544
NaNO ₂	88	ZnCl ₂	99	Тритил C ₇ H ₉ N ₃ O ₆	16
Na ₂ SO ₄	332	AlN	75	Гексоген C ₈ H ₆ N ₆ O ₆	—21
K ₂ CO ₃	282	AlCl ₃	167	Уротропин C ₆ H ₁₂ N ₄	—30
K ₂ SO ₄	342	Al ₂ S ₃	140	Гексахлорэтан C ₂ Cl ₆	54
Cu(OH) ₂	107	Pb(NO ₃) ₂	107	Сероуглерод жидкий CS ₂	—21
CuCO ₃	143	FeCl ₃	94	Пироксилия (13% N) C ₂₄ H ₂₉ (ONO ₂) ₁₁ O ₉	+656
CuCNS	(—10)	NH ₃ газ	11	Коллоидный хлопкок C ₂₄ H ₃₁ (ONO ₂) ₉ O ₁₁	+639
CuCl	32	NH ₄ Cl	75		
CuCl ₂	53	HClгаз	36		
MgCO ₃	267	CCl ₄ жидкий	25		
Mg ₃ N ₂	115	Метан газ CH ₄	18		
MgS	84	Бензол жидкий C ₆ H ₆	—13		
MgCl ₂	153	Нафталин C ₁₀ H ₈	—16		
MgF ₂	264	Антрацен C ₁₄ H ₁₀	—32		
SrCO ₃	290				
SrC ₂ O ₄	(288)				

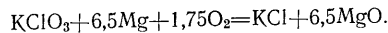
¹ Составлена по данным термохимических справочников, указанных в конце главы; цифровой материал дан с точностью, необходимой для технических расчетов; данные для шеллака и идиитола вычислены на основании полученных автором экспериментальных данных о теплоте горения этих веществ.

В табл. 15 приведены тепловые эффекты некоторых пиротехнических составов; компоненты этих составов находятся между собой в стехиометрических соотношениях; тепловой эффект вычислен по закону Гесса; при расчете принято, что образующаяся в результате реакции горения вода находится в жидком состоянии.

Если не считать веществ, сгорание которых подобно сплаву «электрон» происходит за счет кислорода воздуха, то наибольшим тепловым эффектом обладают составы фотосмесей, затем следуют осветительные и трассирующие составы; значительно меньшее количество теплоты выделяют при сгорании составы сигнальных огней и маскирующих дымов и, наконец, наименьшее количество теплоты выделяется при горении составов цветных сигнальных дымов. Рецепты зажигательных составов настолько многочисленны и, главное, входящие в состав компоненты настолько разнообразны, что тепловой эффект, получаемый при горении, изменяется в весьма широких пределах.

Составы с отрицательным кислородным балансом при участии в процессе их горения кислорода воздуха дают больший тепловой эффект, чем составы из тех же компонентов, но взятых в стехиометрических соотношениях.

В качестве примера можно привести состав: 44 % KClO_3 + 56 % Mg , с кислородным балансом $n = -20 \text{ г O}_2$; реакция горения этого состава может быть представлена следующим уравнением:



Тепловой эффект реакции сгорания этого состава равен

$$q = \frac{146 \times 6,5 + 106 - 96}{123 + 24,3 \times 6,5} = 3,41 \text{ ккал/г}.$$

По сравнению с приведенным в табл. 15 составом из тех же компонентов, но взятых в стехиометрических соотношениях, получим увеличение теплового эффекта на 49 %.

§ 2. Экспериментальное определение теплового эффекта реакции горения

Для определения теплового эффекта реакции горения пиротехнических составов экспериментальным путем сжигают определенную навеску состава в калориметрической бомбе. Количество выделившегося тепла определяют как произведение теплоемкости системы: вода + аппаратура на разность между конечной и начальной температурами воды, в которую погружена бомба. Теплоемкость системы, называемую иначе «водяным числом» калориметра, определяют специальными опытами, при которых в калориметрической бомбе сжигают вещества с известной теплотой горения, например, бензойную кислоту.

Таблица 15
Тепловые эффекты реакций горения некоторых пиротехнических составов

№ по пор.	Рецепт состава в %	Продукты горения	Тепловой эффект в ккал/г	Назначение состава
1	2	3	4	5
1	$\text{KClO}_4 - 83$, $\text{Be} - 17$	KCl , BeO	3,19	На практике не применяется
2	$\text{KClO}_4 - 60$, $\text{Mg} - 40$	KCl , MgO	2,24	Фотосмесь
3	$\text{KClO}_3 - 63$, $\text{Mg} - 37$	KCl , MgO	2,29	Фотосмесь
4	$\text{Ba(NO}_3)_2 - 68$, $\text{Mg} - 32$	BaO , N_2 , MgO	1,73	Зажигательный
5	$\text{KClO}_4 - 66$, $\text{Al} - 34$	KCl , Al_2O_3	2,45	Осветительный (без цементатора)
6	$\text{NaNO}_3 - 60$, $\text{Al} - 40$	Na_2O , Al_2O_3 , N_2	2,00	Осветительный (без цементатора)
7	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 75$, $\text{Al} - 25$	Fe , Al_2O_3	0,92	Зажигательный (термит)
8	$\text{Ba(NO}_3)_2 - 75$, $\text{Mg} - 21$, $\text{лигитол} - 4$	BaO , N_2 , MgO , H_2O , CO_2	1,23	Осветительный
9	$\text{Ba(NO}_3)_2 - 63$, $\text{Al} - 27$, $\text{сера} - 10$	BaO , N_2 , Al_2O_3 , Al_2S_3	1,40	Осветительный
10	$\text{Sr(NO}_3)_2 - 69$, $\text{Mg} - 25$, $\text{резинат кальция} - 6$	SrO , N_2 , MgO , CaO , H_2O , CO	1,48	Трассирующий
11	$\text{Ba(ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - 88$, $\text{шеллак} - 12$	BaCl_2 , H_2O , CO_2	0,99	Сигнальный зеленого огня
12	$\text{KClO}_3 - 57$, $\text{SrCO}_3 - 25$, $\text{шеллак} - 18$	KCl , SrCO_3 , H_2O , CO	0,61	Сигнальный красного огня
13	$\text{C}_2\text{Cl}_6 - 81$, $\text{Al} - 19$	C , AlCl_3	0,96	Дымовая смесь маскирующего дыма
14	$\text{CCl}_4 - 54$, $\text{Zn} - 46$	C , ZnCl_2	0,61	Дымовая смесь (без поглотителей)
15	$\text{KClO}_3 - 35$, $\text{молочный сахар} - 25$, $\text{краситель роламия} - 40$	KCl , H_2O , CO , роламия	0,38	Дымовая смесь красного дыма
16	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - 72$, $\text{Fe} - 28$	K_2O , Cr_2O_3 , Fe_2O_3	0,17	На практике не применяется
17	$\text{KNO}_3 - 75$, $\text{уголь} - 15$, $\text{сера} - 10$	K_2CO_3 , K_2SO_4 , H_2S , CO , CO_2 , H_2O , N_2	0,66	Порох дымный
18	$\text{Mg} - 90$, $\text{Al} - 10$	MgO , Al_2O_3	6,10	Сплав «электрон» (горение за счет кислорода воздуха)

1 Практически при горении состава в известной мере происходит разложение красителя.

Объем калориметрической бомбы составляет обычно 300—400 см³, вес воды в калориметрическом сосуде — около 3 кг (вода взвешивается с точностью до 1 г)¹.

Пиротехнический состав сжигают в большинстве случаев в атмосфере воздуха, реже — в атмосфере азота или аргона. Сжигать пиротехнический состав в атмосфере кислорода не имеет смысла, так как тепловой эффект состава при полном окислении всех его горючих элементов почти всегда можно вычислить достаточно точно на основании закона Гесса.

Если требуется найти количество теплоты, выделяемое пиротехническим составом с отрицательным кислородным балансом при условии сжигания его в нормальных условиях — на воздухе, то стремятся обеспечить наличие в калориметрической бомбе максимального количества воздуха, а навеску состава уменьшают до минимального предела, допускаемого точностью определения. В этом случае навеску для сжигания берут обычно равной 0,5—1 г с тем расчетом, однако, чтобы подъем температуры воды в калориметрическом сосуде составлял не менее 0,3° С. Следует учесть то обстоятельство, что бомба объемом 300 см³, наполненная воздухом при атмосферном давлении, заключает в себе 0,1 г кислорода, которого хватит на окисление только 0,5 г состава, имеющего кислородный баланс $n = -20$ г О₂.

В том, что кислород воздуха во многих случаях активно участвует в процессе горения пиротехнических составов, имеющих отрицательный кислородный баланс, можно убедиться на основании приводимых ниже экспериментальных данных. В калориметрической бомбе объемом 300 см³ в атмосфере воздуха сжигали 0,5 г состава:

Нитрата бария	67%
Магния	23%
Цементатора	10%

Кислородный баланс этого состава $n = -16$ г О₂. При сжигании тепловой эффект состава q был найден равным 1,51 ккал/г (сжигание в постоянном объеме, образующаяся вода — жидкая).

При вычислении теплоты реакции без участия кислорода воздуха тепловой эффект состава вычислен равным 1,36 ккал/г (вода — жидкая). При допущении, что кислород воздуха принимает участие в процессе горения и полностью окисляет все несгоревшие элементы состава, тепловой эффект составляет 1,85 ккал/г (вода — жидкая).

В атмосфере азота сжигают только некоторые дымовые составы, на которые кислород воздуха оказывает окисляющее действие, частично или даже полностью сжигая дымообразующее вещество и тем самым искажая результаты определения. По отношению к составам, содержащим магний или алюминий, азот уже не является

¹ Описание устройства бомбы, калориметра и технику измерения см. в литературе [3], [4], [6], указанной в конце главы.

инертным газом, так как эти металлы реагируют с азотом, образуя нитриды Mg₃N₂ или AlN.

Если необходимо полностью устранить влияние внешней среды на процесс горения составов, содержащих магний или алюминий, то сжигание целесообразно проводить в атмосфере инертного газа — аргона.

Для воспламенения многих пиротехнических составов вполне достаточно прикосновения к ним тонкой железной проволоки, нагреваемой докрасна электротоком. Если таким способом воспламенить состав не удастся, то поверх сжигаемого основного состава насыпают небольшое количество (сотые доли грамма) воспламенительного состава, тепловой эффект которого должен быть определен заранее. Введение воспламенительного состава резко снижает точность калориметрического определения ввиду возможности химического взаимодействия между продуктами горения испытуемого и воспламенительного составов. Поэтому воспламенительный состав следует применять только в крайних случаях.

§ 3. Связь между назначением составов и тепловым эффектом реакции их горения

На основании расчетных данных, приведенных в табл. 15, а также экспериментального определения тепловых эффектов можно установить связь между назначением составов и количеством теплоты, выделяющейся при их сгорании (табл. 16).

Таблица 16

Связь между назначением составов и тепловым эффектом реакции их горения

Назначение составов	Тепловой эффект в ккал/г
Фотосмеси	1,7—3,0
Осветительные и трассирующие	1,2—2,0
Ночные сигнальные	0,6—1,2
Маскирующих дымов	0,4—1,0
Цветных сигнальных дымов	0,3—0,6
Зажигательные (содержащие окислитель)	0,8—3,0

ЛИТЕРАТУРА

1. Бричке Э. В., Капустинский А. Ф. и др., Термические константы неорганических веществ, Изд. АН СССР, М.—Л., 1949.
2. Rossini F., Wagman D. и др., Selected values of chemical thermodynamic Properties, Washington, 1952.
3. Скуратов С. М. и Очкин А. В., Термохимия (практические работы), изд. МГУ, М., 1951.

4. Попов М. М., Термометрия и калориметрия, Изд. МГУ, М., 1954.
5. Вайсбергер А., Физические методы органической химии, т. II, Изд. иностр. литературы, Москва, 1952, гл. XVII, Калориметрия.
6. Spice J., Staveley L., Распространение экзотермических реакций в твердых системах. Сообщение 2, J. Soc. Chem. Ind. 68, 348, 1949

Глава VII

ГАЗООБРАЗНЫЕ ПРОДУКТЫ РЕАКЦИИ ГОРЕНИЯ
ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ

Образование некоторого количества газообразных веществ при реакции горения является необходимым почти для всех видов пиротехнических составов.

Из практически применяемых пиротехнических составов совсем не дает газообразных продуктов при сгорании, повидимому, только железо-алюминиевый термит.

В составах осветительных, трассирующих и сигнальных огней и в фотосмесях образование газообразных веществ необходимо для того, чтобы при горении получить пламя и таким образом увеличить количество излучаемой световой энергии.

В дымовых составах наличие газовой фазы в продуктах реакции горения необходимо для того, чтобы осуществить выталкивание из сферы реакции в атмосферу частичек различных дымообразующих веществ.

При горении зажигательных составов образование газообразных продуктов также является желательным по той причине, что это значительно расширяет создаваемый очаг пожара.

Наряду с газообразными продуктами при горении пиротехнических составов должно получаться также известное количество твердых продуктов реакции¹.

Соотношение между количеством газообразных и твердых продуктов реакции горения определяется назначением состава и требованиями, предъявляемыми к нему в отношении специального эффекта. Так, например, для осветительных и трассирующих составов газообразные продукты реакции составляют 15—25% от веса состава. Дымовые составы выделяют при сгорании большое количество газообразных продуктов, примерно 40—50%².

В настоящее время количество газообразных продуктов, получающихся в результате сгорания 1 г пиротехнического состава, принято выражать не по весу, а по объему, занимаемому ими при

¹ Исключение составляют только некоторые горючие соединения или их смеси, сгорающие за счет кислорода воздуха. Так, жидкие углеводороды — бензин, керосин, нефть и др., употребляемые для наполнения пиротехнических зажигательных средств, дают при сгорании очень мало твердых продуктов.

² Многие металлохлоридные дымовые составы при горении выделяют значительно меньшее количество газообразных продуктов.

нормальных условиях (0° С и 760 мм). Этот объем газообразных продуктов называется удельным объемом и обозначается через v_0 .

Обычно при вычислениях к объему, занимаемому образующимися в процессе реакции горения газами (СО, СО₂ и др.), добавляют еще объем, занимаемый при нормальных условиях образовавшимися парами воды.

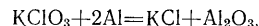
Объем v_t газообразных продуктов при температуре реакции горения вычисляются по формуле

$$v_t = v_0 \left(1 + \frac{t}{273} \right),$$

где t — температура реакции горения состава в °С.

При этом следует принимать во внимание не только истинные газы и водяной пар, но и все вещества, находящиеся при температуре реакции горения в парообразном состоянии.

Примером может служить смесь хлората калия и алюминия; реакция горения протекает по уравнению



Так как температура горения этой смеси составляет около 3000° С, а хлористый калий кипит при 1415° С, то при температуре реакции он будет целиком находиться в парообразном состоянии. Этим и объясняется то явление, что в некоторых случаях горение этой смеси может протекать со скоростью, приближающейся к скорости взрыва.

Газообразные продукты реакции горения пиротехнических составов образуются в основном за счет окисления или распада компонентов, содержащих водород, углерод, азот и серу. Первые два элемента входят в состав органических соединений, употребляемых в качестве компонентов для изготовления пиротехнических составов.

Азот содержится в органических нитро- или аминокислотах, а также в нитратах, являющихся в пиротехнике наиболее употребительными окислителями. Сера применяется в виде сернистых соединений (Sb₂S₃, пирит и др.), а иногда вводится в пиротехнические составы и в элементарном состоянии.

В результате распада соединений, содержащих указанные элементы, образуются: Н₂, Н₂О, СО, СО₂, N₂ и SO₂.

В табл. 17 приведен объем, занимаемый при нормальных условиях 1 г перечисленных выше газов.

Как видно из табл. 17, при равном весе наибольший объем в газообразном состоянии занимает водород, а затем пары воды и окись углерода — СО. На основании этих

Таблица 17

Удельный объем некоторых газов при нормальных условиях

Газ	Объем в см ³ , занимаемый при нормальных условиях 1 г газа
Н ₂	11 200
Н ₂ О	1 247
СО	850
СО ₂	509
N ₂	800
SO ₂	530

данных можно сделать практически важный вывод, что для получения большого количества (по объему) газообразных продуктов сгорания следует в качестве горючих компонентов пользоваться органическими веществами, содержащими много водорода; количество вводимого в состав окислителя следует рассчитать таким образом, чтобы сгорание горючего происходило только до H_2 и CO или, если это диктуется термодинамическими соображениями, до H_2O и CO_2 . Из твердых горючих большое количество водорода содержат парафин, стеарин, металлогид и др.

Удельный объем газообразных продуктов реакции может быть определен двумя способами.

1. Экспериментальным путем — сжиганием пиротехнического состава в калориметрической бомбе. Газообразные продукты для измерения их объема переводятся из калориметрической бомбы в газометр особой конструкции¹. Можно поступить и по-другому — измерить при помощи ртутного манометра давление газов непосредственно в калориметрической бомбе и воспользоваться полученной величиной для вычисления объема газов. При определении удельного объема газообразных продуктов следует учесть, что продукты реакции горения после охлаждения будут иметь уже несколько иной состав, чем в момент реакции. Это обстоятельство в некоторых случаях искажает результаты определения. Так, например, при охлаждении продуктов горения могут протекать реакции образования карбонатов из CO_2 и окислов металлов, что ведет к уменьшению удельного объема образовавшихся газообразных продуктов.

Кроме того, при этом определении в нахождение опытным путем значение удельного объема не входит объем, занимаемый парами воды.

2. Расчетным путем — на основании уравнения реакции горения пиротехнического состава. Уравнение реакции может быть составлено двумя способами:

а) предположительно — на основании имеющегося экспериментального материала о направлении реакции горения других составов, сходных по рецепту с исследуемым;

б) более точно — на основании результатов химического анализа газообразных и твердых продуктов горения и определения количества образовавшейся в результате реакции воды.

Расчет удельного объема производят по формуле:

$$v_0 = \frac{22,4 \cdot n \cdot 1000}{m},$$

где n — число g -молей газообразных продуктов, выделяющихся при реакции горения (сумма коэффициентов при газообразных продуктах в правой части уравнения реакции);

m — вес реагирующего состава в g .

¹ Описание газометра дано в книге К. К. Синько [2].

Пример 1. Рассчитать v_0 для осветительного состава: 75% нитрата бария, 21% магия, 4% идитола.

Реакцию горения этого состава приблизительно можно выразить уравнением $55,8Ba(NO_3)_2 + 169Mg + C_{18}H_{14}O_7 = 55,8BaO + 55,8N_2 + 169MgO + 48CO_2 + 21H_2O$, откуда

$$v_0 = \frac{22,4(55,8 + 48 + 21) \cdot 1000}{55,8 \cdot 261 + 169 \cdot 24,3 + 730} = 144 \text{ см}^3/g \text{ состава.}$$

В табл. 18 приведены значения v_0 , рассчитанные для различных составов; рецепты составов взяты из табл. 15.

Таблица 18

Удельный объем газообразных продуктов реакции горения некоторых составов

№ по пор.	Назначение состава	Рецепт состава в %	Газообразные продукты реакции	Удельный объем v_0 в $см^3/g$	Количество газов в % от веса состава
1	Фотосмесь	$Ba(NO_3)_2 - 68$, $Mg - 32$	N_2	58	7
2	—	$Ba(NO_3)_2 - 74$, $Al - 26$	N_2	61	8
3	Железо-алюминиевый термит	$Fe_2O_3 - 75$, $Al - 25$	—	0	0
4	Осветительный состав	$Ba(NO_3)_2 - 75$, $Mg - 21$, идитола — 4	N_2 , CO_2 , H_2O	144	21
5	Состав зеленого огня	$Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O - 88$, идитола — 12	CO_2 , H_2O	330	43
6	Состав красного огня	$KClO_3 - 57$, $SrCO_3 - 25$, шеллака — 18	CO , H_2O	375	40
7	Состав красного дыма	$KClO_3 - 35$, молочн. сахара — 25, родамина — 40	CO , H_2O	365	39
8	Дымный порошок	$KNO_3 - 75$, древесного угля — 15, $S - 10$	CO , CO_2 , H_2O , N_2	280	—

Можно установить некоторую связь между назначением состава и удельным объемом газообразных продуктов его горения (см. табл. 19).

Цифровые данные, помещенные в табл. 19, следует рассматривать только как ориентировочные ввиду недостаточности как литературного, так и экспериментального материала.

В заключение следует отметить, что удельный объем газообразных продуктов для всех применяющихся сейчас пиротехнических составов значительно меньше, чем для основных взрывчатых веществ; так, для гексогена v_0 составляет 908 $см^3/g$, для тетрила 750 $см^3/g$ и для тротила 688 $см^3/g$.

Таблица 19

Связь между назначением состава и значением c_0

Назначение состава	c_0 в $\text{см}^3/\text{г}$
Фотоосветительные	50—100
Осветительные и трассирующие	100—300
Ночных сигнальных огней	300—450
Дымовые (кроме металлохлоридных смесей)	300—500
Зажигательные (содержащие окислитель)	0—300

ЛИТЕРАТУРА

1. Жиров Н. Ф., Свечение пиротехнического пламени, Оборонгиз, М., 1939.
2. Снитко К. К., Теория взрывчатых веществ, изд. Артилл. академии им. Ф. Э. Дзержинского, часть II, Л., 1936.

Глава VIII

ТЕМПЕРАТУРА ГОРЕНИЯ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ

Определение температуры горения пиротехнических составов имеет большое значение для пиротехников, так как это дает новый критерий оценки существующих составов и облегчает создание новых, более совершенных рецептов.

Температуру горения пиротехнических составов можно определить двумя способами:

- 1) вычислением по формуле, основанной на том известном положении, что температура реакции равна ее теплоте, деленной на суммарную теплоемкость продуктов реакции¹;
- 2) непосредственным измерением (при помощи термометров, термопар или оптических пирометров).

§ 1. Вычисление температуры горения составов

Определение температуры горения составов расчетным путем затрудняется отсутствием точных цифровых данных о теплоемкостях многих соединений при высоких температурах (особенно при температурах выше 2000°C); для многих соединений не определены до настоящего времени или определены с недостаточной точностью и скрытые теплоты плавления и испарения.

¹ В этой формуле не учитываются потери в окружающее пространство и, в частности, потери на излучение, которые для пиротехнических пламен являются довольно значительными.

Вычисляемые таким путем значения температуры реакции горения являются только верхним (практически недостижимым) пределом, так как в действительности температура горения должна быть значительно ниже вследствие тепловых потерь в окружающее пространство (вследствие теплопроводности, конвекции и излучения пламени), а также вследствие затраты теплоты на термическую диссоциацию продуктов горения.

Учитывая, что обычно сгорание пиротехнических составов происходит в открытом пространстве, где имеется полная возможность для расширения газообразных продуктов реакции, а также, что процесс горения (в отличие от взрыва ВВ) протекает со сравнительно малой скоростью, следует признать более целесообразным пользование при расчетах величинами теплоемкости при постоянном давлении. Молекулярные теплоемкости газов при постоянном объеме и при постоянном давлении связаны соотношением

$$c_p = c_v + R, \quad (1)$$

где R — газовая постоянная, равная $1,987 \text{ кал/г-моль} \cdot ^\circ\text{C}$.

Согласно кинетической теории газов энергия грамм-молекулы газа равна

$$E = \frac{iRT}{2}, \quad (2)$$

где i — число степеней свободы различных видов движения молекул.

Для одноатомных газов это число равно 3, для двухатомных — 5, а для многоатомных — 6.

Молекулярную теплоемкость газа c_v можно вычислить по формуле

$$c_v = \frac{iR}{2}. \quad (3)$$

Получаем значения c_v в $\text{кал/г-моль} \cdot ^\circ\text{C}$.

Для одноатомных газов	2,97
Для двухатомных газов	4,95
Для многоатомных газов	5,94

Молекулярную теплоемкость при постоянном давлении c_p можно вычислить по формуле (1).

Получаем значения c_p в $\text{кал/г-моль} \cdot ^\circ\text{C}$.

Для одноатомных газов	4,95
Для двухатомных газов	6,93
Для многоатомных газов	7,92

Экспериментальные данные не всегда подтверждают такой теоретический расчет для двухатомных и в особенности многоатомных газов. В табл. 20 приведены значения молекулярных теплоемкостей c_p , полученные опытным путем.

Таблица 20

Значение средних молекулярных теплоемкостей для газов

Интервал температуры в °C	N ₂ , O ₂ , CO	H ₂	H ₂ O	CO ₂
0—100	7,0	6,9	8,0	9,1
0—500	7,1	7,0	8,3	10,3
0—1000	7,3	7,1	8,8	11,3
0—1500	7,5	7,4	9,5	11,9
0—2000	7,7	7,6	10,3	12,3
0—2500	7,8	7,7	11,4	12,5
0—3000	8,0	7,8	12,8	12,7

Для простых веществ, находящихся при высоких температурах (1000° C и выше) в твердом состоянии, можно считать согласно правилу Дюлонга и Пти, что их грамм-атомная теплоемкость есть величина постоянная и равная приблизительно 6,4 кал/° C.

Для соединений, находящихся в твердом состоянии при высоких температурах, в известной мере справедливо выведенное экспериментальным путем правило Нейманна-Копфа, согласно которому теплоемкость сложного твердого соединения равняется сумме атомных теплоемкостей составляющих его элементов.

В табл. 21 приведены полученные опытным путем значения теплоемкостей для некоторых веществ, представляющих интерес для пиротехника.

Таблица 21

Средняя молекулярная теплоемкость твердых веществ

Вещество	Температура в °C	c_p	Вещество	Температура в °C	c_p
Fe	0—1000	6,2	NaCl	600	13,8
Fe	20—1500	9,6	Al ₂ O ₃	30—300	23,0
Cu	20—100	5,9	Al ₂ O ₃	30—1100	27,7
Cu	20—1500	9,4	Al ₂ O ₃	30—1500	28,1
NaCl	20—785	13,6	Al ₂ O ₃	20—2030	28,5
MgO	20—1735	12,1	Al ₂ O ₃	570—600	29,4
MgO	20—2370	14,0	Al ₂ O ₃	965—973	33,2
MgO	20—2780	14,3	BaCl ₂	100	19,6
KCl	400	13,3	BaCO ₃	1000	31,8

Так же как и для газов, здесь следует различать c_p и c_v , но разница между ними для твердых тел очень невелика¹ и ею практически можно пренебречь.

Относительно теплоемкости жидких тел при высоких температурах (выше 1000° C) указать какие-нибудь определенные закономерности затруднительно. Следует только отметить, что теплоемкость вещества в жидком состоянии обычно больше его теплоемкости в твердом состоянии.

При отсутствии экспериментальных данных теплоемкость жидкости в расчетах принимают, допуская при этом безусловно некоторую погрешность равной теплоемкости того же вещества в твердом состоянии².

Скрытые теплоты плавления и испарения

Ричардс и Комптон нашли, что для большинства простых веществ справедлива зависимость

$$\frac{Q_s}{T_s} = 0,002 - 0,003, \quad (4)$$

где Q_s — теплота плавления в ккал/г-атом;

T_s — температура плавления в ° абс.

В табл. 22 приведены значения T_s и Q_s для некоторых простых веществ.

Таблица 22

Значение T_s и Q_s для простых веществ

Вещество	T_s	Q_s	$\frac{Q_s}{T_s}$
Хром	1823	1,7	0,0009
Железо	1803	3,8	0,0021
Марганец	1483	2,0	0,0014
Алюминий	930	2,5	0,0027
Магний	920	1,4	0,0015
Свинец	600	1,3	0,0022
Сера (монокл.)	388	0,3	0,0008
Фосфор (желтый)	317	0,16	0,0005

Как видно из табл. 22, зависимость эта оправдывается с достаточной точностью далеко не для всех простых веществ.

¹ См. И. А. Каблуклов, Термохимия, ОНТИ, 1934, стр. 67.

² Б. И. Анвар приближенно принимает молекулярную теплоемкость высокоплавляющихся веществ, находящихся в жидком состоянии, равной 1,3 c_p тверд.

Скрытая теплота плавления для многих неорганических соединений может быть, по нашему мнению, приближенно вычислена по эмпирической формуле

$$\frac{Q_s}{T_s} = 0,002 n, \quad (5)$$

где n — число атомов в молекуле соединения.

Насколько точно оправдывается указанная зависимость, можно видеть по данным табл. 23.

Таблица 23
Значение T_s и Q_s для соединений

Соединение	T_s	Q_s	$\frac{Q_s}{n \cdot T_s}$
NaCl	1073	7,2	0,0034
KCl	1041	6,3	0,0030
MgCl ₂	991	9,8	0,0033
BaCl ₂	1173	5,8	0,0017
PbCl ₂	758	5,8	0,0025
AgCl	724	4,4	0,0022
NaF	1265	7,8	0,0031
Na ₃ AlF ₆	1273	16,6	0,0013
KNO ₃	509	4,8	0,0016
LiNO ₃	523	6,1	0,0023
SrCl ₂	1145	4,0	0,0012
H ₂ O	273	1,4	0,0018
Sb ₂ S ₃	813	6,0	0,0015
Al ₂ O ₃	2323	8±2 ¹	0,0007

Величина скрытой теплоты испарения одного и того же вещества не является неизменной, а зависит от температуры, при которой происходит испарение.

Так, для воды грамм-молекулярная теплота испарения составляет:

при 0° С	10,8 ккал
при 50° С	10,2 ккал
при 100° С	9,7 ккал

Величина теплоты испарения, как правило, уменьшается для одного и того же вещества с повышением температуры, при которой происходит испарение.

¹ Вартенберг и Венер. Температура реакции железного термита Z. Elektrochem, 42, 293, 1936.

Большой величины достигает теплота испарения жидкостей, кипящих при высоких температурах. Зависимость между грамм-молекулярной теплотой испарения (Q_k), выраженной в ккал, и температурой кипения жидкости в ° абс. при 760 мм рт. ст. (T_k) выражается формулой

$$\frac{Q_k}{T_k} = 0,02, \quad (6)$$

известной под названием формулы Трутона.

Значения Q_k и T_k для некоторых простых веществ приведены в табл. 24.

Таблица 24
Значение T_k и Q_k для простых веществ

Вещество	T_k в ° абс.	Q_k в ккал/г-моль	$\frac{Q_k}{T_k}$
Сера	589	11	0,019
Цинк	1191	31	0,026
Магний	1393	33	0,023
Свинец	1443	36	0,025
Медь	2633	(70)	(0,027)

Для многих (в особенности высококипящих) неорганических соединений скрытая теплота испарения может быть, по нашему мнению, с большей точностью, чем по формуле Трутона, вычислена по эмпирической формуле

$$\frac{Q_k}{T_k} = 0,011 \cdot n, \quad (7)$$

где n — число атомов в соединении.

Основанием для этой формулы послужило рассмотрение значений скрытой теплоты испарения ряда неорганических соединений (табл. 25).

Как видно из табл. 25, теплота испарения соединений значительно больше теплоты их плавления.

Абсолютные величины скрытых теплот испарения и плавления высокоплавящихся и высококипящих неорганических соединений являются настолько значительными, что учет их при вычислении температуры реакции горения пиротехнических составов является безусловно обязательным.

Таблица 25

Значение T_k и Q_k для неорганических соединений

Соединение	T_k	Q_k	$\frac{Q_k}{n \cdot T_k}$	Постоянная Трутона
NaCl	1712	44	0,013	0,026
KCl	1690	40	0,012	0,024
BaCl ₂	1833	60	0,011	0,023
ZnCl ₂	1003	33	0,011	0,033
MgCl ₂	991	35	0,012	0,036
AlCl ₃	456	26	0,014	0,056
HCl	134	4,7	0,017	0,034
MgF ₂	2512	65—67	0,009	0,027
BaF ₂	2410	60—63	0,009	0,027
NaF	1968	56	0,014	0,028
AlF ₃	1564	82	0,013	0,052
KI	1603	37	0,012	0,024
Al ₂ O ₃	3253	116	0,007	0,035
H ₂ O	373	9,7	0,009	0,027
NH ₄ Cl	600	39	0,011	0,066

Максимальную температуру реакции горения вычисляют по формуле

$$t = \frac{Q - \sum (Q_s + Q_k)}{\sum c_p}, \quad (8)$$

где Q — количество теплоты, выделяющееся при реакции горения;

$\sum c_p$ — сумма теплоемкостей продуктов реакции;

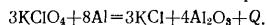
$\sum (Q_s + Q_k)$ — сумма скрытых теплот плавления и испарения продуктов реакции горения;

t — искомая температура реакции в °C.

Ниже приведено несколько примеров вычисления температуры реакции горения составов по этой формуле.

Пример 1. Вычислить температуру реакции горения состава 66% перхлората калия, 34% алюминия.

Реакция горения этого состава может быть выражена уравнением



¹ Приводимые цифровые данные представляют собой скрытую теплоту возгонки этих соединений.

Теплота образования грамм-молекулы Al_2O_3 составляет 393 ккал; та же величина для KCl равна 106 ккал и для KClO_4 113 ккал.

Количество теплоты, выделяющееся при реакции, равно

$$Q = (393 \cdot 4 + 106 \cdot 3) - 113 \cdot 3 = 1551 \text{ ккал}.$$

В табл. 23 и 25 находим значения скрытых теплот плавления и испарения Al_2O_3 и KCl, а в табл. 2 и 7 — температуры их плавления и кипения.

$$Q_s \text{ Al}_2\text{O}_3 = 8 \text{ ккал при } t_s = 2050^\circ\text{C};$$

$$Q_s \text{ KCl} = -6,3 \text{ ккал при } t_s = 768^\circ\text{C};$$

$$Q_k \text{ Al}_2\text{O}_3 = 116 \text{ ккал при } t_k = 2980^\circ\text{C};$$

$$Q_k \text{ KCl} = -40 \text{ ккал при } t_k = 1415^\circ\text{C}.$$

Переходим к вычислениям

$$\sum (Q_s + Q_k) = 4(116 + 8) + 3(40 + 6,3) = 635 \text{ ккал}.$$

При этом предполагаем, что температура реакции горения выше температуры кипения конечных продуктов реакции и потому при расчете принимаем во внимание не только Q_s , но и Q_k для KCl и Al_2O_3 .

$$Q - \sum (Q_s + Q_k) = 1551 - 635 = 916 \text{ ккал}.$$

Теплоемкость KCl и Al_2O_3 при высоких температурах неизвестна и это, несомненно, поведет к неточностям при вычислениях; в табл. 21 находим для KCl при 400°C

$$c_p = 13,3 \text{ кал/г-моль} \cdot ^\circ\text{C}.$$

С учетом дальнейшего увеличения c_p при повышении температуры можно принять для всего интервала от 0 до $t^\circ\text{C}$.

$$c_p \text{ KCl} = 15 \text{ кал/г-моль} \cdot ^\circ\text{C}.$$

Для Al_2O_3 в интервале 20—2030°C находим

$$c_p = 28,5 \text{ кал/г-моль} \cdot ^\circ\text{C}.$$

■ в интервале 965—973°C

$$c_p = 33,2 \text{ кал/г-моль} \cdot ^\circ\text{C}$$

Для всего интервала температур от 0 до $t^\circ\text{C}$ можно для Al_2O_3 принять

$$c_p = 35 \text{ кал/г-моль} \cdot ^\circ\text{C};$$

$$\sum c_p = 35 \cdot 4 + 15 \cdot 3 = 185 \text{ ккал},$$

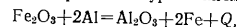
откуда

$$t = \frac{916 \cdot 1000}{185} = 4950^\circ\text{C}.$$

Полученное значение ввиду указанных выше причин является крайне неточным и чрезмерно высоким, но все же порядок получающихся при расчете цифровых данных заставляет предполагать, что истинная температура реакции горения этого состава лежит выше температуры кипения окиси алюминия, т. е. выше 2980°C.

Пример 2. Рассчитать температуру горения состава Fe_2O_3 — 75%, Al — 25%.

Реакция горения термита выражается уравнением



где $Q = 393 - 198 = 195 \text{ ккал}.$

Находим скрытые теплоты

$$Q_{sFe} = 3,8 \text{ ккал при } t_s = 1530^\circ\text{C};$$

$$Q_{sAl_2O_3} = 8 \text{ ккал при } t_s = 2050^\circ\text{C};$$

$$Q_{kAl_2O_3} = 116 \text{ ккал при } t_k = 2980^\circ\text{C};$$

$$Q_{kFe} = 0,02 (2740 + 273) = 60,3 \text{ ккал при } t_k = 2740^\circ\text{C}$$

Подсчет суммы ΣQ_k дает величину

$$\Sigma Q_k = 116 + 60 \times 2 = 236 \text{ ккал.}$$

Очевидно, что сумма скрытых теплот испарения больше Q ; отсюда можно заключить, что температура горения термита должна быть ниже температуры кипения наиболее высококипящего вещества, т. е. Al_2O_3 .

Имея это в виду, исключаем $Q_{kAl_2O_3}$ из расчета и находим

$$\Sigma (Q_s + Q_k) = 2 (3,8 + 60,3) + 8 = 136 \text{ ккал};$$

$$Q - \Sigma (Q_s + Q_k) = 195 - 136 = 59 \text{ ккал.}$$

c_p принимаем для Al_2O_3 равным 31 кал, а для железа — 11 кал (см. табл. 21).

$$\Sigma c_p = 11 \cdot 2 + 31 = 53 \text{ кал};$$

$$t = \frac{59 \cdot 000}{53} = 1110^\circ\text{C.}$$

Найденную величину *нельзя* считать правильной, так как в расчете имеется противоречие, заключающееся в том, что при вычислениях принимается во внимание скрытая теплота кипения железа, а полученное значение температуры реакции горения лежит ниже температуры кипения железа.

Результат вычисления показывает только, что температура реакции ниже температуры кипения железа, т. е. ниже 2740°C .

Исключаем из расчета Q_{kFe} , после чего находим

$$\Sigma Q_s = 2 \cdot 3,8 + 8 = 15,6;$$

$$Q - \Sigma Q_s = 195 - 15,6 = 179,4;$$

$$t = \frac{179 \cdot 400}{53} = 3385^\circ\text{C.}$$

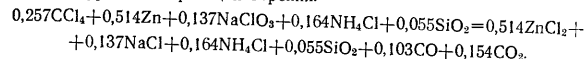
Результат вторичного расчета тоже *нельзя* считать правильным, так как найденное значение лежит выше температуры кипения продуктов реакции, а скрытая теплота их испарения при расчете не принималась во внимание. На основании второго расчета можно сделать только вывод, что температура реакции горения термита лежит выше температуры плавления Al_2O_3 , т. е. выше 2050°C .

Суммируя выводы по двум проведенным расчетам, можно заключить, что температура реакции горения железо-алюминиевого термита лежит в пределах 2050 — 2740°C , т. е. она выше температуры плавления Al_2O_3 и ниже температуры кипения железа.

Полученные данные находят в соответствии со значением температуры реакции горения термита, найденным Вартенбергом опытным путем при помощи оптического пирометра.

Пример 3. Рассчитать температуру горения дымовой смеси, имеющей состав: CCl_4 — 39%, Zn — 34%, $NaClO_3$ — 15%, NH_4Cl — 9%, SiO_2 (кисель-групп) — 3%.

Составим уравнение реакции горения.



Кисельгрупп в данном составе играет роль поглотителя для жидкости CCl_4 и не принимает участия в реакции горения. $Q = 47,2$ ккал (теплоты образования находим по табл. I и 14).

$$\text{Для } ZnCl_2 \quad t_s = 365^\circ\text{C}, \quad t_k = 732^\circ\text{C};$$

$$\text{Для } NaCl \quad t_s = 800^\circ\text{C}, \quad t_k = 1440^\circ\text{C}.$$

$$t \text{ сублимации } NH_4Cl = 335^\circ\text{C}; \quad t_s SiO_2 = 1470^\circ\text{C}.$$

Для дымовых составов температура реакции редко поднимается выше 1000°C ; поэтому в дальнейших расчетах скрытая теплота испарения $NaCl$ и теплота плавления SiO_2 во внимание не принимаются.

Определим исходные величины

$$Q_{sZnCl_2} = 3,8 \text{ (рассчитана по формуле (5));}$$

$$Q_{sNaCl} = 7,2; \quad Q_{kZnCl_2} = 33;$$

$$Q \text{ сублимации } NH_4Cl = 39 \text{ ккал.}$$

Отсюда

$$\Sigma (Q_s + Q_k) = 0,514 (3,8 + 33) + 0,137 \times 7,2 + 0,164 \times 39 = 26,5 \text{ ккал.}$$

$$Q - \Sigma (Q_s + Q_k) = 20,7 \text{ ккал.}$$

Вычисляем теплоемкости:

$$\text{Для } ZnCl_2 \dots 0,514 \cdot 20 = 10,28$$

$$\text{Для } NaCl \dots 0,137 \cdot 13,6 = 1,87$$

$$\text{Для } NH_4Cl \dots 0,164 \cdot 36 = 5,90$$

$$\text{Для } SiO_2 \dots 0,055 \cdot 18 = 0,99$$

$$\text{Для } CO \dots 0,103 \cdot 7,3 = 0,75$$

$$\text{Для } CO_2 \dots 0,154 \cdot 11,3 = 1,64$$

$$\Sigma c_p = 21,43$$

$$t = \frac{20,700}{21,43} = 965^\circ\text{C.}$$

Результаты аналогичных вычислений температуры реакции горения для некоторых пиротехнических составов приведены в табл. 26.

Необходимо еще раз заметить, что данные, приведенные в табл. 26, не могут считаться достаточно точными; значения для температуры горения, полученные расчетным путем, отражают только порядок величин (отклонения могут доходить до $\pm 10\%$) и могут быть полезными только при сравнении между собой составов, резко отличающихся друг от друга по своему рецепту.

Таблица 26

Вычисленная температура горения составов*

№ по пор.	Назначение состава	Рецепт состава в %	Температура горения в °С
5	Зажигательный	KClO ₄ —66, Al—34	>3000
3	Фотосмесь	KClO ₃ —63, Mg—37	2830
4	Фотосмесь	Ba(NO ₃) ₂ —68, Mg—32	~2800
7	Зажигательный	Fe ₂ O ₃ —75, Al—25	2400
8	Осветительный	Ba(NO ₃) ₂ —75, Mg—21, идитола—4	~2500
10	Трассирующий	Sr(NO ₃) ₂ —69, Mg—25, резината кальция—6	~2500
12	Сигнальный красный огня	KClO ₃ —57, SrCO ₃ —25, шеллака—18	1400
—	Дымовая смесь	CCl ₄ —39, Zn—34, NaClO ₃ —15, NH ₄ Cl—9, SiO ₂ —3	965
16	—	K ₂ Cr ₂ O ₇ —72, Fe—28	880
17	Дымный порошок	KNO ₃ —75, древесного угля—15, серы—10	2380** (температура взрыва)

§ 2. Экспериментальное определение температуры реакции горения

Температуру горения некоторых медленно горящих дымовых составов можно определить со сравнительно небольшой погрешностью обычным ртутным термометром.

В тех случаях, когда температура горения лежит в пределах 360—600°С, можно воспользоваться кварцевыми ртутными термометрами, в которых ртуть находится под давлением. Необходимым условием получения при этих опытах значений температуры реакции, близких к истинной, является малая скорость горения составов, чтобы шарик ртутного термометра успевал достаточно прогреться.

Для измерения температуры до 800—900°С можно применять железо-константановые термопары; термопара хромель-алюмель может служить для измерения температуры до 1300°С. Для измерения более высоких температур до 1600°С можно воспользоваться термопарой, один проводник которой сделан из платины, а другой из сплава платины с 10—15% родия (температура плавления платины 1771°С). Для измерения температур в пределах 1600—

* Порядковые номера составов даны по табл. 15.

** Температура взрыва пороха взята из книги Н. А. Соколова, Курс теории взрывчатых веществ, ОНТИ, 1937.

2000°С можно пользоваться термопарой, один проводник которой состоит из иридия, а другой из сплава иридия с рутением (температура плавления иридия 2350°, рутения 1950°С). Последняя термопара применяется редко, так как быстро изнашивается и изменяет свои показания при высоких температурах вследствие испарения металла.

При измерениях температуры реакций горения пиротехнических составов при помощи термопары особое внимание следует обращать на тепловую инерцию пирометра и всячески стремиться к ее уменьшению. Так как процесс горения пиротехнических составов продолжается во многих случаях лишь несколько секунд, а иногда и еще меньший промежуток времени, то получить при таких определениях близкие к действительности результаты можно только в тех случаях, когда проводники термопары будут изготовлены из неармированной проволоки диаметром не более 0,05—0,1 мм или ленточки такой же толщины; инерция регистрирующего прибора — милливольтметра — также должна быть по возможности минимальной.

Зависимость результата измерения от тепловой инерции термопары может быть наглядно иллюстрирована следующим примером. Автор книги измерял железо-константановой термопарой температуру реакции горения дымовой смеси следующего состава:

Хлората калия	29%
Молочного сахара	21%
Органического красителя родамина В	50%

В зависимости от диаметра проводников термопары (неармированной) были получены следующие результаты измерения:

Диаметр проводников в мм	0,5	0,2	0,1
Полученные значения для максимальной температуры реакции в °С	338	697	837

Из приведенных результатов можно сделать вывод, что температура реакции этой смеси не может быть ниже 837°С; при дальнейшем уменьшении диаметра проводников термопары можно получить результаты, близкие к истине.

При измерении температуры реакции двух других дымовых смесей при помощи железо-константановой термопары с диаметром проводников 0,1 мм были получены данные, приведенные в табл. 27.

Таблица 27

Температура реакции горения дымовых смесей

Рецепт смеси в %	Температура реакции в °С
Хлората калия — 32; молочного сахара — 23; красителя паратонера — 45	1080
Хлората калия — 35; молочного сахара — 25; нитроанилина — 40	1000

Расчетным путем для температуры горения этих смесей были получены значения соответственно 1262° С и 1070° С.

Хилл и Саттон при помощи термопары исследовали изменение температур горения двойных смесей при изменении соотношений между компонентами. Результаты этого исследования показаны на фиг. 4.

Измерить температуру пламени при горении составов в тех случаях, когда она превышает 2000° С, можно при помощи оптических методов. Основанием для применения этих методов служит предположение, что излучение пламени следует (хотя бы приближенно) законам излучения абсолютно черного тела.

В этом случае излучение должно подчиняться:

1) закону Стефана-Больцмана

$$E = c \cdot T^4,$$

где E — общая энергия излучения;

c — коэффициент пропорциональности;

T — абсолютная температура;

2) закону Вина

$$\lambda_{\max} \cdot T = 2884,$$

где $\lambda_{\max}$ — длина волны в микронах, на которую приходится максимальное количество излучаемой световой энергии;

3) уравнению Планка

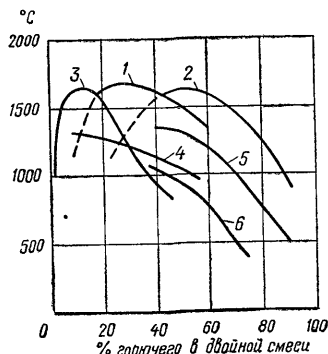
$$E_{\lambda} = c_1 \lambda^{-5} \frac{1}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1},$$

где c_1 и c_2 — постоянные величины;

e — основание натуральных логарифмов;

λ — длина волны;

E_{λ} — интенсивность излучения световой энергии с длиной волны λ .



Фиг. 4. Максимальная температура, развивающаяся при горении смесей (измерено термопарой Pt/Pt-Rh). Состав смесей:

1—BaO₂—Mo; 2—K₂MnO₄—Mo; 3—BaO₂—S;
4—BaO₂—Fe; 5—KMnO₄—Fe; 6—K₂Cr₂O₇—Fe.

Излучение а. ч. т. имеет непрерывный спектр.

В пламени же многие вещества находятся в газообразном состоянии, что, как известно, обуславливает наличие прерывистого

спектра (линейчатого или полосатого). Присутствие в пламени раскаленных твердых или жидких частиц обуславливает наличие также и непрерывного спектра. Пламя пиротехнических составов имеет в большинстве случаев непрерывный спектр излучения с наложенным на него прерывистым спектром излучения газовой фазы. Сравнительная интенсивность непрерывного и прерывистого спектров зависит от многих факторов, в том числе в первую очередь от температуры пламени и количественного соотношения в нем твердой и газовой фазы.

Из сказанного следует, что в результате измерения температуры пламени оптическим пирометром¹ в большинстве случаев можно получить лишь приближенную оценку истинной температуры пламени (для белых пламен погрешность составляет примерно ± 50 — $\pm 100^\circ$ С).

Для измерения температуры цветных пламен оптические пирометры непригодны.

Значительно более точным, чем определение температуры пламени, является определение при помощи оптического пирометра температуры раскаленного твердого или жидкого шлака, образующегося при горении пиротехнического состава.

Вартенберг² определил оптическим методом температуру люющей струи железо-алюминиевого термита и нашел ее равной $2400 \pm 50^\circ$ С.

Эггерт, Эдер и Джибек³ измерили интенсивность излучения магниевых пламен в различных частях спектра, на основании чего высчитали «цветную температуру»⁴ пламени.

Цветная температура пламени при горении магния в кислороде была найдена ими равной $\sim 3700^\circ$ С, при горении магния на воздухе $\sim 3400^\circ$ С, а цветная температура пламени фотовспышки $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 + \text{Mg} \sim 3100^\circ$ С.

Определения последних лет, выполненные Квеллером и Скартазином при помощи яркостного пирометра, показали, что при горении алюминия в кислороде развивается температура ~ 3000 — 3200° С.

¹ Описание различных типов и конструкций оптических пирометров и методики работы с ними см. литературу [1], [2] и [7].

² Вартенберг и Венер, Температура реакции железного термита, Z. Elektrochem., 42, 293, 1936.

³ Z. Wiss. Phot., 1928—1930 гг.

⁴ Цветной температурой тела называется та температура, при которой отношение интенсивностей излучения а. ч. т. для двух различных длин волн λ_1 и λ_2 равно отношению интенсивностей излучения данного физического тела при тех же длинах волн. Экспериментальное определение цветной температуры тела сводится к определению отношения интенсивностей излучения для двух

различных длин волн: $k = \frac{E_{\lambda_1}}{E_{\lambda_2}}$ и к последующему нахождению по таблице температур, при которой для а. ч. т. отношение интенсивностей излучения для длин волн λ_1 и λ_2 равно k .

Измеряя оптическим яркостным пирометром температуры пламен, образующихся при горении спичечных масс, содержащих около 40% хлората калия, Ардитти¹ получил значения температуры 1400—1500°С.

В заключение следует заметить, что температура в различных зонах пиротехнического пламени различна, и когда говорят о температуре пламени, то подразумевают обычно температуру в самой горячей зоне пламени.

§ 3. Связь между назначением состава и максимальной температурой в зоне горения

На основании опубликованного в настоящее время экспериментального материала можно заключить, что имеется определенная связь между назначением состава и максимальной температурой в зоне горения (табл. 28).

Таблица 28

Назначение состава и максимальная температура в пламени

№ по пор.	Составы	Максимальная температура в пламени в °С
1	Фотоосветительные	2500—3500
2	Осветительные и трассирующие	2000—2500
3	Составы ночных сигнальных огней	1200—2000
4	Дымовые	400—1200
5	Зажигательные (содержащие окислитель)	2000—3500

ЛИТЕРАТУРА

1. Киреев И. И., Измерение температур пламен — две статьи в Тр. ВНИИ метрологии им. Д. И. Менделеева, выпуски 5(65), Л., 1948 и 9(69), Л., 1950.
2. Дегтярев Н. В., Контрольно-измерительные приборы для отопительно-вентиляционных установок, Стройиздат, М.—Л., 1949.
3. Жиров Н. Ф., Свечение пиротехнического пламени, Оборонгиз, М., 1939.
4. Каблучков И. А., Термохимия, ОНТИ, М., 1934.
5. Снятков К. К., Теория взрывчатых веществ, ч. II, изд. Артиллер. академии им. Ф. Э. Дзержинского, Л., 1936.
6. Курнаков Н. С., О вычислениях температур горения, статья в Горном журнале, 1892, том IV, № 11, стр. 291—317.
7. Temperature, its measurement, New-York, 1941.

¹ Arditti, Измерение температур сгорания спичечных зажигательных масс, Compt. Rend. 226, № 15, 1179—80, 1948.

8. Hill A., Sutton L., Изучение медленных самораспространяющихся реакций в твердых веществах, Research 3, № 12, 569—576, 1950.

9. Cuelleron J., H. Scartazzini. Compt. Rend. 228, № 6, 439, 1949.

10. Вартенберг и Венер, Температура реакции железного термита, Z. Elektrochem, 42, 293, 1936.

11. Кульбуш Г., Электрические пирометры, Госэнергоиздат, М., 1932.

Глава IX

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ К ТЕПЛОВЫМ И МЕХАНИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ

Под начальным импульсом понимается то минимальное количество энергии, которое необходимо для возбуждения реакции в пиротехническом составе.

Чем этот начальный импульс будет меньше, тем чувствительнее к внешним воздействиям будет состав.

Возбудить реакцию в пиротехническом составе можно, применяя различные виды энергии: тепловую, механическую, электрическую и др., но характер процесса, возникающего при этом в пиротехническом составе, получается различным.

Для получения нормального эффекта при действии пиротехнических составов в большинстве случаев пользуются тепловым начальным импульсом; только при работе с фотосмесями и некоторыми зажигательными составами применяют иногда в качестве начального импульса воздействие взрыва ВВ, т. е. используют комбинированное воздействие на состав механического и теплового импульсов и этим сознательно вызывают взрыв в пиротехническом составе.

Испытания пиротехнического состава на чувствительность имеют своей целью:

1. Найти правильные приемы его изготовления и такие условия хранения, которые гарантировали бы отсутствие воспламенения или взрыва.

2. Найти правильные приемы воспламенения, которые обеспечили бы получение при действии состава требуемого специального эффекта.

Испытания на чувствительность пиротехнических составов заключаются в определении:

1. Температуры самовоспламенения.

2. Чувствительности к лучу огня.

3. Чувствительности к удару.

4. Чувствительности к трению.

Реже проводятся испытания:

1. На воспламеняемость от специальных воспламенительных составов.

2. На чувствительность к прострелу пулей (обычной или зажигательной).

Кроме знания методик испытаний на чувствительность и накопления соответствующего фактического материала при испытании составов, пиротехник обязан уметь применить на практике полученные данные и, руководствуясь ими, разработать рациональную технологию изготовления пиротехнических составов и изделий.

Более того, каждый грамотный пиротехник, создавая новый пиротехнический состав, должен при выборе компонентов для состава ясно отдавать себе отчет в том, какой чувствительностью будет обладать созданный им новый состав; в большинстве случаев это в общих чертах можно предвидеть до проведения испытаний.

§ 1. Определение чувствительности составов к тепловым воздействиям

Определение чувствительности пиротехнических составов к тепловым воздействиям сводится к определению температуры их самовоспламенения и к определению чувствительности к лучу огня.

Определение температуры самовоспламенения

Реакция разложения пиротехнических составов может протекать с малой скоростью и при температурах более низких, чем температура их самовоспламенения.

Температурой самовоспламенения называется та наименьшая температура, до которой должен быть нагрет состав, чтобы затем произошло его самопроизвольное загорание, сопровождающееся получением заметного на глаз светового, звукового или дымового эффектов.

По современным воззрениям сущность явления самовоспламенения заключается в следующем. При низкой температуре скорость экзотермической реакции распада пиротехнического состава мала и все выделяющееся при этом тепло успевает отводиться в окружающую среду.

При повышении температуры скорость реакции и теплоприход в составе быстро растут и в известный момент теплоприход начинает превышать теплоотвод; начинается повышение температуры за счет саморазогрева, резко увеличивается скорость протекающих в составе химических реакций и все это заканчивается самовоспламенением состава.

Из сказанного выше следует, что температура самовоспламенения для одного и того же состава не будет являться вполне постоянной величиной, но в известной степени будет зависеть от созданных при ее определении условий теплоприхода и теплоотвода; поэтому на практике строго регламентируют устройство прибора, способ и время нагревания и величину навески состава.

Одним из возможных способов определения температуры самовоспламенения пиротехнических составов является следующий.

Специальную железную баню, наполненную сплавом Вуда, нагревают до перехода сплава полностью в жидкое состояние, после

чего в баню погружают на треть длины три стеклянные пробирки, в одну из которых вставлен термометр.

Затем баню нагревают до температуры, близкой к ожидаемой температуре самовоспламенения состава. По достижении этой температуры в две оставшиеся незанятыми пробирки всыпают по 0,1 г пиротехнического состава и, держа температуру бани постоянной, регистрируют время до наступления самовоспламенения состава (время индукции). В случае отсутствия самовоспламенения в течение 5 мин. испытания прекращают и в журнале результат его отмечают словом «Отказ».

Ряд таких испытаний, проводимых при различных температурах каждый раз с новыми навесками состава, дает возможность установить с точностью до 5° С минимальную температуру, ниже которой при времени испытания 5 мин. самовоспламенения не происходит.

Эта температура и принимается за температуру самовоспламенения.

При желании результаты испытания можно дополнить, составив график, показывающий зависимость времени индукции (времени задержки воспламенения) от температуры испытания.

Испытания составов, температура самовоспламенения которых более 400—450° С, проводят, используя вместо бани электропечь; в этом случае вполне достаточно определять температуру самовоспламенения с точностью до 10° С.

В качестве иллюстрации ниже приводятся данные о температуре самовоспламенения некоторых двойных смесей, полученные с использованием описанной выше методики.

Таблица 29

Температура самовоспламенения двойных смесей в °С
(окислитель и горючее взяты в стехиометрических соотношениях)

Окислитель	Горючее				
	сера	молочный сахар	древесный уголь	магний порошок	алюминиевая пудра
Хлорат калия	220	195	335	540	785
Перхлорат калия	560	315	460	460	765
Нитрат калия	440	390	415	565	> 890

Следует отметить, что температура самовоспламенения большинства двойных смесей, в состав которых входит в качестве окислителя хлорат калия (табл. 29 и 30), в большинстве случаев значительно ниже температуры самовоспламенения перхлоратных или нитратных смесей.

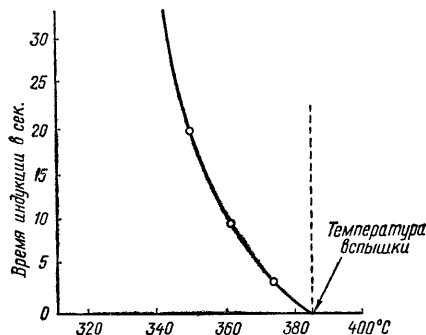
Исключение представляют некоторые двойные смеси, содержащие в качестве горючих порошки металлов.

Таблица 30
Температура самовоспламенения двойных смесей с хлоратом калия

	Горючее				
	шеллак	идитол	канифоль	антимоний	графит
Температура самовоспламенения в °C	250	345	335	295	890

В 1943 г. Н. Ф. Жировым был разработан и стандартизован новый метод определения температуры самовоспламенения пиротехнических составов. По новой методике температуру самовоспламенения определяют в электропечи, температура которой измеряется термопарой, соединенной с милливольтметром.

Принципиально новым в этой методике испытания является то, что наряду с температурой самовоспламенения и временем индук-



Фиг. 5. График для определения «температуры вспышки».

ции здесь находят также и так называемую температуру вспышки, значение которой и принимают по ГОСТ в качестве характеристики состава. За температуру вспышки принимают температуру, при которой время индукции до самовоспламенения состава равно нулю.

Значение температуры вспышки находят на графике путем экстраполяции (фиг. 5).

Температура вспышки (определенная по ГОСТ 2040—43) для многих составов значительно выше, чем температура их самовоспламенения, определенная по старой методике на бане, причем пол-

ного соответствия между данными, полученными при испытании одних и тех же составов по этим двум методикам, нет (см. табл. 31).

Таблица 31
Температура самовоспламенения и температура вспышки двойных смесей

№ по пор.	Рецепт двойной смеси в %	Температура самовоспламенения (на бане) в °C	Температура вспышки (по ГОСТ 2040—43) в °C
1	Хлората калия — 86, идитола — 14	345	510
2	Нитрата калия — 86, идитола — 14	460	570
3	Хлората калия — 63, магнезия — 37	540	670
4	Нитрата калия — 63, магнезия — 37	565	670
5	Нитрата натрия — 65, магнезия — 35	—	610
6	Нитрата бария — 68, магнезия — 32	510	660
7	Нитрата натрия — 66, алюминия (пудры) — 34	—	800
8	Дымный порошок	310	480
9	Воспламенятельный состав: Нитрата калия — 75, магнезия — 10, идитола — 15	445	555

В целом метод Н. Ф. Жирова более сложен, чем описанный ранее, и каждое определение является, учитывая число требуемых стандартом параллельных испытаний, более трудоемким. Однако при работе с трудновоспламеняемыми составами (зажигательными и др.), где целью определения является подбор к испытуемому составу соответствующего воспламенителя, применение метода Н. Ф. Жирова имеет несомненные преимущества перед старой методикой.

Определение чувствительности к лучу огня

Определение чувствительности пиротехнического состава к огневому импульсу имеет своей целью облегчить правильный подбор к нему воспламенятельного состава, который обеспечил бы в боевых условиях его безотказное воспламенение.

Вместе с тем результаты этого испытания в известной мере характеризуют также степень огнеопасности состава, понимая под этим, например, возможность его воспламенения при попадании на него случайной искры.

В качестве огневого импульса при этом испытании применяется луч огня, образующийся при выбросе пламени из открытого прямого среза горящего бикфордова шнура.

Характеристикой чувствительности состава при этом испытании является то наибольшее расстояние между нижним срезом бикфордова шнура и поверхностью состава, при котором еще происходит воспламенение состава.

Условия этого испытания были уточнены Н. Ф. Жировым.

По его предложению чувствительность состава к лучу огня характеризуется:

а) верхним пределом чувствительности, т. е. тем наибольшим расстоянием между срезом бикфордова шнура и поверхностью состава, при котором происходит 100%-ное воспламенение состава;

б) нижним пределом чувствительности, т. е. тем наименьшим расстоянием между срезом бикфордова шнура и поверхностью состава, при котором происходит 100% отказов (состав не воспламеняется);

в) фактором безотказности, т. е. тангенсом угла наклона прямой, соединяющей на графике высота — процент воспламенения, оба эти предела.

Ниже приводятся результаты испытаний некоторых составов по этой методике.

Таблица 32

Чувствительность составов к лучу огня
(по данным И. И. Вернидуба и В. А. Сухих)

Состав	Верхний предел в см	Нижний предел в см	Фактор безотказности
Дымный порох марки № 1	2	15	0,7
Воспламенятельный	3	13	0,8
Красного огня	0	2	3,0
Осветительный	0	3	1,0

Методику этого испытания следует подвергнуть дальнейшему уточнению и улучшению.

Еще менее точными и мало пригодными для практической оценки воспламеняемости составов являются методы испытания, основанные на длительном воздействии на поверхность состава пламени газовой горелки, где мерой оценки воспламеняемости состава служит период индукции, т. е. промежуток времени от начала нагревания до момента воспламенения состава¹.

¹ Сказанное выше относится как к методу, предложенному ЛТИ, так и к маятниковому прибору немецкого образца (см. А. А. Фрейман, Краткий курс пиротехники, 1940, стр. 14).

Для составов, не воспламеняющихся вообще от луча огня бикфордова шнура, проводят дополнительные испытания для выявления их способности воспламенения от воспламенятельных составов, обладающих различной зажигательной способностью.

§ 2. Определение чувствительности составов к механическим воздействиям

В процессе изготовления и уплотнения, как бы осторожно эти операции не проводились, пиротехнические составы неминуемо подвергаются определенным механическим воздействиям. Чаще всего при этом возникают трущие усилия, но не исключена возможность толчков и ударов. Не исключена возможность удара и при перевозке пиротехнических изделий.

При стрельбе артиллерийскими снарядами, снаряженными пиротехническими составами, возникают значительные инерционные напряжения, могущие в отдельных случаях повлечь за собой сдвиги состава и других элементов снаряжения, что может быть также сопряжено с ударом и трением.

Поэтому изучение чувствительности пиротехнических составов к механическим воздействиям имеет большое значение.

При испытании составов на чувствительность к механическим воздействиям производят обычно испытание на чувствительность к удару и испытание на чувствительность к трению.

Следует заметить, что иногда пиротехнические составы, более чувствительные к трению, обладают и большей чувствительностью к удару, но полного соответствия между этими характеристиками нет.

Определение чувствительности к удару

Для определения чувствительности пиротехнических составов к удару используют ту же аппаратуру, т. е. вертикальные копры и роликовые приборчики, что и при аналогичном испытании взрывчатых веществ (фиг. 6).

Копры и роликовые приборчики перед пуском в эксплуатацию проходят техническую приемку в соответствии с ГОСТ 2065—43.

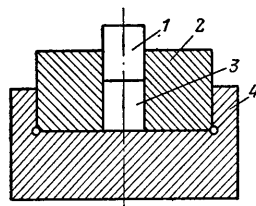
Согласно указанию ГОСТ 2039—43 при работе с пиротехническими составами на копуре используют груз весом 10 кг; площадь состава, на которую приходится удар, составляет 0,5 см², а навеску состава берут равной 0,05 г.

В качестве характеристики чувствительности пиросоставов к удару ГОСТ указывает две величины: 1) наименьшую высоту падения груза, при которой получается 95±5% взрывов из 25 параллельных испытаний, называемую верхним пределом чувствительности, и 2) нижний предел чувствительности, т. е. наибольшую высоту падения груза, при которой получается 100% отказов.

Одновременно при аналогичных условиях испытывают эталонные составы и сравнивают между собой результаты испытаний опытных и эталонных составов.

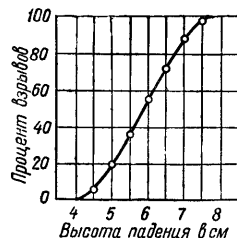
При особо ответственных испытаниях проводят большое количество испытаний при разных высотах падения груза и вычерчивают график зависимости количества произошедших взрывов в процентах (от 0 до 100%) от высоты падения груза (фиг. 7).

Советским ученым Б. Л. Кондрачком было предложено в тех случаях, когда кривые чувствительности получаются более или менее симметричными, находить ту высоту падения груза, при кото-



Фиг. 6. Роликовый прибор.

1—боек; 2—направляющая муфта;
3—наковальня; 4—поддон.



Фиг. 7. График зависимости количества взрывов (%) от высоты падения груза.

рой получается 50% взрывов, а затем выражать чувствительность к удару величиной работы (в кг·м), отнесенной к единице площади состава, по которой удар распространяется

$$A = \frac{p \cdot h}{S} \frac{\text{кг} \cdot \text{м}}{\text{см}^2},$$

где p — вес груза в кг;

h — высота его падения в м;

S — площадь поперечного сечения ролика в см².

Ниже приводятся полученные таким способом данные о чувствительности к удару некоторых двойных пиротехнических смесей, в которых окислитель и горючее взяты в стехиометрических соотношениях.

Опубликовано много работ о возможных способах математического выражения чувствительности веществ к удару¹. Неоднократно высказывались мнения о том, что при работе на копре надо принимать во внимание высоту обратного отскока груза и оценивать чувствительность вещества или смеси величиной работы, действительно поглощающейся при ударе².

¹ См. Б. Л. Кондрацкий, Труды Казанского ХТИ, вып. 8, 1940, вып. 10, 1947 и указанную там библиографию.

² В. Веллер и О. Венцельберг, Новые данные о чувствительности ВВ к удару, в сборнике переводных статей «Иницирующие ВВ», ОНТИ, 1935.

Таблица 33

Работа удара в кг·м/см² для двойных пиротехнических смесей

Окислитель	Горючее				
	сера	молочный сахар	древесный уголь	магний порошок	алюминиевая пудра
Хлорат калия	1,1	1,8	3,2	4,5	4,5
Перхлорат калия	1,2	2,9	4,2	4,4	5
Нитрат калия	3,6	5	5	4,6	5

Таблица 34

Чувствительность к удару двойных смесей, окислителем в которых является хлорат калия

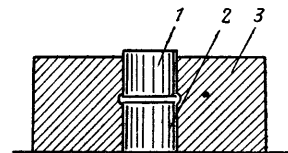
Горючее	Работа удара в кг·м/см ²	Горючее	Работа удара в кг·м/см ²
Роданистый калий (KCNS)	0,5	Нафталин	1,3
Реальгар (As ₂ S ₂)	0,6	Железистосинеродистый калий K ₄ Fe(CN) ₆ ·H ₂ O	2,2
Парафин	1,1	Антимоний	3,5
Ссра	1,1	Графит	10

Наряду с этим указывалось, что процент взрывов при одной и той же работе удара в большой мере зависит от резкости удара, т. е., иначе говоря, от времени механического воздействия на вещество.

В различное время предлагались новые конструкции копров и приборчиков для определения чувствительности к удару, но ни одна из этих предлагавшихся подчас весьма сложных конструкций не нашла себе широкого практического применения.

Из появившихся за последнее время предложенный практического порядка следует особо отметить работу Н. А. Холево, разработавшего новую конструкцию приборчика, названного им «Приборчик № 2» (фиг. 8).

Отличительной особенностью этого приборчика, как видно из фигуры, является наличие кольцевой канавки, выпотченной внутри матрицы. Эта особенность приборчика позволяет испытываемому ве-



Фиг. 8. Приборчик № 2.

1—боек; 2—наковальня; 3—направляющая муфта.

шеству в момент удара выдавливаясь из-под ролика в эту канавку.

Использование при работе этой новой конструкции практически означает введение нового комбинированного испытания, заключающего в себе как элементы удара, так и элементы трения.

Определение чувствительности к трению

Качественные указания на степень чувствительности составов к трению может дать растирание их в неглазурованной фарфоровой ступке. Для этой цели обычно употребляют ступку диаметром 10 см и высотой 6 см, в которую помещают взятый на кончике ножа пиротехнический состав (в количестве не больше чем 0,02—0,03 г). Состав растирают неглазурованным фарфоровым пестиком, причем производящий испытание должен иметь предохранительные очки.

В 1938 г. С. Г. Добрыш разработал новый метод определения чувствительности ВВ и пиротехнических составов к трению. Принцип метода состоит в том, что испытуемое вещество или состав растирают между двумя стальными поверхностями, нижняя из которых (матрица) неподвижна, а верхняя (пуансон) вращается со скоростью 150 об/мин. К трущему пуансону может быть при помощи рычажного приспособления приложено давление до 1000 кг; плоская трущая поверхность пуансона равна 0,5 см².

Навеску пиротехнического состава берут равной 0,02 г; к испытуемому составу для увеличения трения добавляют просеянный через сито № 46 кварцевый песок в количестве 10% от веса состава. Продолжительность трения составляет 10 сек. Чувствительность к трению оценивается количественно по минимальной величине приложенного усилия (в кг/см²), при котором при растирании испытуемого образца происходит воспламенение.

Для каждой определенной нагрузки проводится шесть параллельных испытаний.

Как и при испытаниях на чувствительность к удару, здесь так же производят параллельные опыты с эталонным веществом, кото-

Таблица 35

Чувствительность к трению двойных смесей различных горючих с хлоратом калия

Горючее	Чувствительность к трению в кг/см ²	Горючее	Чувствительность к трению в кг/см ²
K ₂ Fe(CN) ₆	8	Сера	65
KCNS	22	K ₄ Fe(CN) ₆ · H ₂ O	85
Молочный сахар	60	Антимоний	90

рое тщательно изучено и для которого известны чувствительность к удару и чувствительность к трению.

Однако по данным ряда работ описанный метод в приложении к пиротехническим составам нуждается в значительном усовершенствовании, так как многие составы при испытании в этом приборе не реагируют на растирание даже при нагрузке в 2000 кг/см².

Данные о чувствительности к трению некоторых двойных смесей, испытанных на приборе типа Добрыша, приведены в табл. 35; компоненты этих смесей взяты в стехиометрических соотношениях.

§ 3. Факторы, влияющие на чувствительность составов к начальным импульсам

Количество энергии, которое необходимо сообщить системе для возникновения в ней быстрой химической реакции, определяется, с одной стороны, внутренним сопротивлением системы, а с другой, — возможностями ее собственной энергетики.

Влияние энергетики сказывается в способности реакции, начавшейся в малом объеме за счет внешнего импульса, к саморазвитию за счет выделяющейся при ее протекании энергии. Чем эта склонность к саморазвитию реакции будет больше, тем больше будет вероятность распространения реакции даже при сравнительно слабом начальном импульсе.

«Для того чтобы произошла химическая реакция, необходимо разорвать существующие химические связи и образовать новые», — пишет Н. Н. Семенов.

Внутреннее сопротивление системы определяется тем количеством энергии, которое необходимо для разрыва связей; эту величину принято называть энергией активации процесса.

Количество энергии, выделяющееся по завершении процесса, определяется разностью количеств энергии, выделяющейся при образовании новых связей, и энергии, необходимой для разрыва первоначальных связей.

Абстрагируясь временно от влияния внешних физических факторов, можно сказать, что чувствительность химической системы к воздействию на нее начальных импульсов определяется прежде всего величиной энергии активации и величиной теплового эффекта реакции.

И та и другая величины выражаются в одинаковой размерности — ккал/г-моль.

Но это безусловно справедливое общее положение во многих случаях не дает возможности практически разобраться даже в чувствительности индивидуальных и, в частности, взрывчатых веществ¹. Тем более затруднительным становится положение, когда

¹ Основными мешающими обстоятельствами являются: 1) затруднения при нахождении реальной энергии активации процесса, имеющей очень мало общего с энергией активации термического разложения, и 2) затемняющее влияние различных физических факторов, связанное с разной скоростью восприятия энергии, поступающей извне.

мы рассматриваем такую многокомпонентную и к тому же, что следует особо подчеркнуть, гетерогенную систему, как пиротехнический состав.

При реальном рассмотрении возможности возбуждения реакции в пиротехническом составе мы практически прежде всего должны обращать внимание на степень легкости осуществления отдельных «элементарных» процессов: процесса распада окислителя и затем процесса окисления горючего.

Исчерпывающими характеристиками этих более простых, но по существу еще очень сложных процессов должны были бы опять являться: энергия активации и теплота реакции процесса.

Но практически нам приходится в большинстве случаев ограничиться рассмотрением теплоты реакции процесса, а вместо энергии активации рассматривать значения температуры распада окислителя или температуры вспышки или разложения горючего. Соответствующий цифровой материал для различных компонентов состава можно найти в таблицах, помещенных в главах II и III этой книги.

Чем меньше энергии потребуются для осуществления распада окислителя и чем ниже температура его распада, тем при прочих равных условиях (прежде всего: одно и то же горючее) состав будет чувствительнее к начальным импульсам. Подтверждение этого положения мы находим при рассмотрении табл. 29 и 33.

Из сравнения свойств составов с тремя различными окислителями — хлоратом калия, перхлоратом калия и нитратом калия — мы видим, что наибольшей чувствительностью обладают хлоратные составы, так как процесс распада хлората калия протекает уже при сравнительно низкой температуре $\sim 350^\circ\text{C}$ и, что является весьма существенным, в отличие от процессов распада большинства других окислителей сопровождается выделением некоторого хотя и небольшого количества тепла.

Несколько меньшей чувствительностью обладают смеси с окислителем перхлоратом калия (см. в табл. I теплоту его реакции распада) и значительно меньшей чувствительностью — смеси с окислителем нитратом калия (см. теплоту его разложения).

Наиболее трудно и при наиболее высокой температуре распадаются такие окислы металлов, как окись железа, закись-окись железа и др.

Очевидно, что изготовленные с их участием составы будут иметь наименьшую чувствительность ко всем видам начальных импульсов. Отметим, в частности, что железо-алюминиевый термит весьма мало чувствителен к удару и трению, имеет температуру воспламенения около 1300°C и не воспламеняется не только от луча огня бикфордова шнура, но и при нагревании его пламенем газовой горелки.

Значительно сложнее обстоит дело при рассмотрении чувствительности составов с одним и тем же окислителем, но с различными горючими.

Малую чувствительность имеют составы, в которые входят только очень низкокалорийные горючие и наряду с этим окислитель, требующий большого количества тепла на свое разложение. К таким составам относятся, например, двойные смеси нитратов с серой. Малую чувствительность имеют составы, содержащие в себе только очень трудноокисляемые горючие с очень высокой температурой воспламенения, например, графит или кремний.

При рассмотрении чувствительности составов с различными горючими очень большое значение приобретают индивидуальные физические свойства горючего — температура плавления и кипения, теплопроводность, пластичность, твердость и т. п.

Именно в этом случае в наибольшей степени нарушается эквивалентность в отношении чувствительности составов к различным видам начальных импульсов и приходится уже разбирать отдельно, как с изменением горючего меняется температура вспышки, чувствительность к трению и т. п.

Из отдельных двойных смесей следует отметить крайнюю чувствительность смесей хлората калия с фосфором; они взрываются уже при легком растирании их резиновой пробкой или при самом легком ударе.

Весьма чувствительным к удару и трению являются смеси хлоратов с серой, селеном, металлическим мышьяком и сульфидами фосфора, мышьяка и сурьмы. Особо высокой чувствительностью к трению обладают, как это видно из табл. 37, смеси хлоратов с роданидами, железо- и железистосинеродистыми соединениями. Значительной чувствительностью к трению обладают смеси хлоратов с различными органическими горючими: углеводами, смолами и т. п.

Чувствительными к трению и очень опасными в обращении являются двойные смеси хлоратов с порошками металлов — магнием или алюминием.

Из двойных смесей с нитратами металлов значительную чувствительность к удару и трению имеют, не считая весьма чувствительных смесей с фосфором и сесквисульфидом, только смеси с порошками высоко активных металлов — магния, алюминия, циркония и др.

Чувствительность смесей нитратов с органическими горючими, в большинстве случаев невелика.

Температура самовоспламенения алюминия значительно выше температуры самовоспламенения магния и потому температура самовоспламенения составов с алюминием значительно выше, чем та же величина для составов с магнием; в связи с этим для воспламенения составов с алюминием приходится применять воспламеняющие составы с более высокой температурой горения.

От луча огня бикфордова шнура, как правило, легче воспламеняются составы, имеющие более низкую температуру вспышки.

Без труда воспламеняются от луча огня дымный порох, двойные смеси нитрата калия с углем или идитолом и большинство хлоратных составов.

Как правило, в спрессованном виде составы значительно менее восприимчивы к лучу огня, чем в виде порошка.

Чувствительность составов к лучу огня увеличивается с уменьшением величины зерна компонентов, поэтому наиболее опасными в пожарном отношении являются составы, изготовленные из компонентов, измельченных до «пылевидного» состояния.

На основании имеющегося фактического материала можно сделать вывод, что более чувствительными являются те составы, в которых компоненты находятся в стехиометрических соотношениях или имеется небольшой недостаток горючего; составы с большим избытком горючего являются, как правило, менее чувствительными к начальным импульсам.

Из факторов физического порядка следует отметить измельчение компонентов. Рассматривая этот вопрос с теоретической стороны, следует указать, что более тонкое измельчение входящих в состав компонентов должно способствовать их более тесному соприкосновению, а следовательно, и облегчать условия возникновения реакции горения.

Действительно, как было уже указано выше, чувствительность составов к лучу огня повышается при уменьшении величины зерна входящих в состав компонентов; меньшее влияние измельчение компонентов оказывает на температуру самовоспламенения¹ и чувствительность к удару многих составов. Влияние измельчения компонентов на чувствительность составов к трению мало изучено; известно, что в отдельных случаях наличие крупных зерен твердого окислителя может несколько увеличить чувствительность состава к трению.

Увеличение плотности состава понижает его чувствительность к начальным импульсам (кроме температуры самовоспламенения), так как при большей плотности то же количество энергии приходится на большее количество (большую массу) состава, и эффективность воздействия на отдельные частицы состава оказывается меньшей.

С увеличением начальной температуры чувствительность пиротехнических составов к механическим воздействиям и к лучу огня повышается, поэтому при сушке пиротехнических составов должны быть приняты соответствующие меры предосторожности.

Введение различных примесей в пиротехнические составы оказывает по многим случаям большое влияние на их чувствительность к механическим и тепловым импульсам.

¹ Здесь имеется в виду лишь обычное измельчение компонентов, используемых для изготовления из них пиротехнических составов; в тех же случаях, когда частицы измельченного вещества близки по своим размерам к коллоидным частицам, наблюдается очень большое увеличение поверхности вещества, которое приводит к значительному снижению температуры самовоспламенения горючего. Так, например, сублимированный магний, осевший на стенках сосуда в виде мельчайших кристаллов, самовоспламеняется уже при комнатной температуре.

Добавление к пиротехническим составам флегматизаторов — мягких пластических веществ, например, таких, как парафин, вазелин, стеарин, различные масла — уменьшает их чувствительность к трению и чувствительность к лучу огня.

Чувствительность к трению уменьшается при этом, повидимому, вследствие распределения усилия трения по большей массе состава.

Чувствительность к лучу огня понижается вследствие того, что флегматизатор покрывает пленкой отдельные частицы состава и тем самым затрудняет проникновение к ним тепла; сам же флегматизатор в большинстве случаев представляет собой малоактивное трудновоспламеняющееся вещество.

На чувствительность к удару введение органических флегматизаторов оказывает незначительное воздействие, а часто при введении в состав парафина или сходных с ним веществ чувствительность к удару увеличивается, что, например, наблюдается в составе зеленого огня с хлоратом бария.

Безусловными флегматизаторами, снижающими чувствительность составов ко всем видам начального импульса, если они введены в состав в большом количестве, являются инертные вещества, не принимающие активного участия в процессе горения. К таким веществам следует отнести окись магния, фторид магния, фторид бария и др., а при отсутствии в составах свободных металлов — также карбонаты, оксалаты и т. п.

Так, например, в составе красного огня, содержащего хлорат калия + карбонат стронция + шеллак роль флегматизатора играет карбонат стронция; шеллак же называть флегматизатором в данном случае нельзя, хотя он и представляет собой мягкое пластичное вещество. В приведенном составе шеллак является основным горючим и принимает активное участие в процессе горения.

Примеси песка, стекла и других твердых веществ значительно повышают чувствительность пиротехнических составов к механическим воздействиям и делают их очень опасными в обращении. В некоторых случаях увеличение чувствительности составов к удару и трению происходит и при введении в них твердых порошков металлов (например, ферросилиция) или твердых кристаллов некоторых окислителей.

Степень твердости вводимых в состав компонентов по шкале Мооса можно найти для некоторых веществ в справочниках или определить опытным путем¹.

При добавлении к составу очень твердого вещества механические усилия (удар, трение) концентрируются на этих частицах. Эта местная концентрация энергии приводит к увеличению чувствительности состава.

¹ Цифровой материал о твердости различных веществ см. в приложении в конце книги; приемы экспериментального определения твердости по Моосу и шкалу твердости см. в Физическом словаре, т. 3, 1937 г., статья «Мооса шкала».

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТы 2038—43, 2039—43 и 2040—43, Составы пиротехнические, Методы испытаний.
2. Андреев К. К., О вспышке ВВ, ЖФХ, XXI, вып. 5, 462, 1948.
3. Холево Н. А., Новые данные о чувствительности ВВ к удару. Статья в Трудях Казанского ХТИ, вып. 10, Татгосиздат, Казань, 1947.
4. Tomlinson W., Список наиболее опасных пиротехнических смесей, J. Chem. Educ., 27, № 11, 606, 1950.

Глава X

МЕХАНИЗМ ГОРЕНИЯ И ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ

§ 1. Механизм горения пиротехнических составов

Процесс горения пиротехнических составов чрезвычайно сложен. Изучению его до последнего времени уделялось сравнительно мало внимания. Наряду с этим в советской литературе за последние 10—15 лет опубликовано большое количество работ по вопросам механизма горения ВВ и порохов.

Конечно, процесс горения пиротехнических составов имеет целый ряд особенностей по сравнению с процессами горения ВВ или порохов, но многие закономерности в обоих случаях аналогичны, что было доказано целым рядом экспериментов.

Поэтому при дальнейшем изложении в некоторых случаях проводятся аналогии между закономерностями горения пиротехнических составов, с одной стороны, и закономерностями горения взрывчатых веществ и порохов, с другой.

Процесс сгорания пиротехнических составов можно разделить на три отдельные стадии: за ж ж е н и е, восп л а м е н е н и е и г о р е н и е.

З а ж ж е н и е состава обычно осуществляется при помощи теплового импульса, который сообщается только ограниченному участку поверхности пиротехнического состава.

В о с п л а м е н е н и е состава принято называть распространением горения по всей поверхности состава.

С о б с т в е н н о горением называют распространение процесса в глубину.

Скорость воспламенения пиротехнических составов во много раз больше, чем скорость их горения; подобное соотношение наблюдается и для порохов (как дымных, так и бездымных).

Для одного и того же состава скорость воспламенения зависит от следующих факторов:

1. От степени измельчения компонентов, — чем тоньше измельчены компоненты, тем больше общая поверхность состава и тем легче и быстрее идет воспламенение.

2. От плотности состава, — чем больше плотность состава, тем меньше становится его общая поверхность (уменьшается количество пор в составе) и тем труднее и медленнее происходит его воспламенение.

3. От начальной температуры состава, — чем она выше, тем легче и быстрее протекает процесс воспламенения.

4. От внешнего давления, — при повышении внешнего давления скорость воспламенения сильно увеличивается; объяснить это можно тем, что сжатые газы передают больше тепла в единицу времени воспламеняемой ими поверхности конденсированной системы, чем те же газы, находящиеся при атмосферном давлении.

Наибольшая скорость воспламенения наблюдается для слабоуплотненных фотосмесей и для дымного пороха; скорость воспламенения дорожки из дымного пороха в открытом пространстве составляет 3,5 м/сек.

Следует заметить, что процессы воспламенения как пиротехнических составов, так и порохов и ВВ еще недостаточно изучены, и задачей ближайшего будущего должно явиться накопление фактического материала и создание на его основе полной теории воспламенения.

Процесс горения пиротехнических составов представляет собой совокупность многих экзо- и эндотермических химических процессов и физического процесса теплопередачи.

Если, проводя грубое деление, расчленим процесс горения на две стадии, то следует указать, что он начинается в конденсированной фазе и заканчивается в газовой фазе (в пламени). В конденсированной фазе по крайней мере для случая горения пламенных пиросоставов протекают, по нашему мнению, преимущественно эндотермические процессы, а в газовой фазе — экзотермические. Во многих, если не в большинстве случаев, процессы, протекающие в конденсированной фазе, могут осуществляться только за счет тепла, поступающего туда из газовой фазы (из пламени).

Это положение подтверждается наблюдением, что все исследованные до сего времени в этом отношении пиротехнические составы теряют способность к горению при низких давлениях.

Непременным условием для осуществления нормального равномерного горения является равенство теплоприхода и теплоотвода во всех зонах реакции. При нарушении этого равенства горение или затухает или становится неравномерным, — возникает пульсация¹.

Но приведенная выше схема процесса горения пиросоставов с расчленением процесса только на две стадии является первым и притом весьма грубым приближением к действительности.

Проводя более детальный разбор механизма горения пиросоставов, следует заметить, что существенное различие между ВВ, с одной стороны, и пиросоставами, с другой, заключается в том, что пиросоставы представляют собой гетерогенную систему.

¹ Подробнее о пульсирующем горении см. К. К. Андреев, ЖФХ, 20, вып. 4—5, 367, 1946.

Для осуществления быстрой реакции в гетерогенной системе прежде всего должна быть обеспечена возможность тесного молекулярного соприкосновения реагирующих между собой веществ. В твердом состоянии этой возможности не представляется; поэтому реакции между твердыми веществами протекают, как известно, очень медленно¹, даже при очень высоких температурах.

Быстрое взаимодействие между двумя компонентами в пиротехническом составе может начаться только тогда, когда хотя бы один из них будет находиться в жидком состоянии.

Если различать процессы по агрегатному состоянию реагирующих веществ, то в конденсированной фазе возможно протекание двух видов процессов: жидк.+тверд.; жидк.+жидк.

Гетерогенность пиротехнической системы и далее накладывает отпечаток на характер протекающих процессов. Очень существенным является то обстоятельство, что компоненты составов в большинстве случаев имеют резко отличающиеся друг от друга температуры плавления, а также температуры кипения или термического разложения. Имея в виду это обстоятельство, можно понять почему во многих случаях основные (экзотермические) реакции между компонентами (или между продуктами их разложения) протекают на поверхности раздела конденсированной и газовой фаз; в этом случае возможны варианты: газ+тверд.; газ+жидк.

Скорость протекания этих процессов в очень большой мере будет определяться скоростью физических процессов: газовой (и жидкостной) диффузии, а также возможностью быстрого удаления из сферы реакции продуктов горения.

Наконец, в зоне наиболее высокой температуры все реагирующие вещества будут находиться в газообразном (парообразном) состоянии и здесь реакция будет протекать в системе: газ+газ, т.е. в гомогенной газовой системе.

В этой последней стадии горения пиросоставов во многих случаях значительное участие принимает кислород воздуха. Следует заметить, что температура в пламени многих пиротехнических составов значительно выше, чем температура в пламени горящего при атмосферном давлении пороха или нитросоединения.

Все сказанное выше о механизме горения пиросоставов может быть наглядно иллюстрировано схемой, во многом сходной со схемой горения пороха, предложенной Я. Б. Зельдовичем (фиг. 9).

Повышение температуры в зоне реакции в конденсированной фазе может происходить как за счет тепла передающегося из газовой фазы или с поверхности раздела фаз, так иногда и за счет тепла реакции, протекающей в самой конденсированной фазе.

Решению вопроса, о том, какие процессы (в конденсированной или в газовой фазе) доминируют при горении какого-либо конкрет-

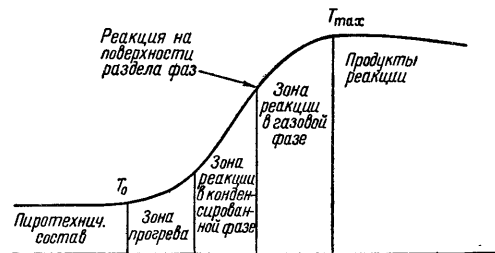
¹ Тот факт, что многие «малогазовые» составы горят довольно быстро, не противоречит высказываемому положению, так как является очень вероятным, что основная реакция окисления горящего для этих составов протекает в жидкой или в газовой фазе, имеющейся в наличии при температуре горения.

ного пиросостава, в большой мере может способствовать выяснение того, в какой мере скорость горения зависит от давления окружающей среды.

Чем больше будет зависеть скорость горения от давления, тем больше будет удельный вес реакций, протекающих в газовой фазе или на поверхности раздела газовой и конденсированной фаз.

В отдельных случаях выяснение механизма горения пиросоставов облегчается рассмотрением свойств входящих в состав компонентов.

В качестве примера можно привести рассмотрение механизма горения состава, изготовленного из хлората калия и магния. Хло-



Фиг. 9. Схема механизма горения пиротехнического состава.

рат калия плавится со сравнительно небольшим разложением при 370° С¹; магний плавится значительно выше — при 650° С, а кипит при 1100° С.

Реакция взаимодействия компонентов может начаться в системе:

1. $\text{KClO}_{3\text{жидк}} + \text{Mg}_{\text{тверд}}$ (конденс. фаза).

Одновременно при температуре 400—600° протекает реакция:

2. $\text{KClO}_{3\text{жидк}} \rightarrow \text{KCl} + 3\text{O}$ (конденс. фаза) и выделяющийся при этом кислород реагирует с магнием:

3. $\text{Mg}_{\text{тверд}} + \text{O}_{\text{газ}}$ (поверхность раздела конденсированной и газовой фаз).

При 650° магний плавится и реакция протекает в системе:

4. $\text{Mg}_{\text{жидк}} + \text{O}_{\text{газ}}$ (поверхность раздела конденсированной и газовой фаз) и, наконец, в зоне высокой температуры протекает реакция:

5. $\text{Mg}_{\text{пар}} + \text{O}_{\text{газ}}$ (газовая фаза), в которой известно участие принимает и кислород воздуха.

¹ При наличии в хлорате калия каталитических добавок (MnO_2 , CuO и др.) разложение его происходит уже при температуре 200—250° С.

§ 2. Факторы, влияющие на скорость горения составов

Существует два способа количественного выражения для скорости горения: можно вычислять линейную скорость горения u в мм/сек, но можно также вычислять массовую скорость горения u_m , выражаемую в размерности г/см² сек; u_m определяет собой количество состава, сгорающее в 1 сек. с единицы горячей поверхности; зная линейную скорость горения и плотность состава, можно вычислить массовую скорость горения по формуле $u_m = 0,01 u \cdot d$, где d — кубическая плотность состава в г/см³.

Как было уже указано выше, процесс горения протекает равномерно лишь при достаточном уплотнении состава. Но для того чтобы судить о степени уплотнения состава, необходимо не только знать его кубическую плотность d , но и произвести вычисление коэффициента уплотнения K , представляющего собой частное от деления величины практически достигнутой плотности d_i на величину предельной плотности состава — $d_{\max}$, находимую вычислением, исходя из удельных весов компонентов, входящих в состав:

$$K = \frac{d_i}{d_{\max}}; \quad d_{\max} = \frac{100}{\frac{a}{d_1} + \frac{b}{d_2} + \dots + \frac{n}{d_n}},$$

где $d_1, d_2, \dots, d_n$ — удельные веса компонентов состава;

$a, b, \dots, n$ — содержание этих компонентов в составе (в %).

Для большинства спрессованных составов коэффициент уплотнения колеблется в пределах 0,7—0,9. Для порошкообразных составов так называемая насыпная плотность их составляет 40—60 % от $d_{\max}$.

Для пиротехнических составов различных рецептов линейная скорость их горения колеблется весьма значительно в пределах от десятых долей мм/сек (для дымовых составов) до 20—30 мм/сек (для осветительных составов).

От каких же факторов зависит скорость горения составов?

Скорость сложнейшего физико-химического процесса — горения определяется скоростью отдельных (элементарных) химических реакций и условиями теплопередачи из одной зоны реакции в другую.

Рассмотрим сначала процесс теплопередачи. Условия теплопередачи при неизменном внешнем давлении и начальной температуре, а также при условии неизменных плотности состава и измельчения его компонентов в значительной мере определяются разностью температур в различных зонах реакции.

Опытным путем установлено, что, как правило, составы имеющие наиболее высокую температуру пламени являются одновременно и наиболее быстро горящими.

Но наличие значительного числа отклонений и исключений из этого правила показывает, что высокая температура в пламени яв-

ляется только одним из факторов, определяющих собой скорость горения составов.

Скорость горения сильно зависит от отсутствия или наличия в составе низкоплавляющихся или легколетучих компонентов.

То тепло, которое при других условиях вызвало бы резкое повышение температуры в зоне реакции и, следовательно, резкое ускорение ряда химических процессов, при наличии в составе низкоплавляющихся или легколетучих веществ расходуется на перевод этих веществ из одного агрегатного состояния в другое.

Именно этим последним обстоятельством объясняется, по нашему мнению, тот факт, что такие низкоплавляющиеся органические вещества, как смолы, парафин, стеарин и др., при введении их в двойные смеси: окислитель + металл резко уменьшают скорость их горения.

Еще более решающее влияние на скорость процесса горения оказывает скорость отдельных (элементарных) химических реакций.

Очевидно, что скорость сложного многостадийного процесса будет в целом определяться той минимальной скоростью, с которой протекает наиболее трудно и медленно идущая стадия процесса. Наиболее трудно и медленно протекают эндотермические химические процессы.

Поэтому во многих случаях скорость горения составов определяется именно скоростью процесса разложения окислителя.

Объективным показателем, характеризующим легкость распада окислителя, может служить парциальное давление над ним кислорода при различных температурах.

Наиболее простыми по механизму своего распада являются, видимо, окислы металлов, которые применяются в термитно-зажигательных составах.

Как известно, скорость химической реакции чрезвычайно сильно растет с температурой по закону

$$W = B \cdot e^{\frac{-E}{RT}},$$

где B — коэффициент пропорциональности (предэкспоненциальный множитель);

E — энергия активации в ккал/г-моль.

Но даже знание максимальной температуры и энергии активации процесса не дает нам полной возможности предвычисления скорости, так как «все явления горения связаны со скоростью химической реакции, идущей в неизотермических условиях»¹.

Безусловно, очень важным является знание всех тех промежуточных стадий, которые проходит процесс горения. Но для установления состава промежуточных продуктов реакции в большинстве случаев требуется проведение весьма сложного экспериментального исследования; в настоящее время данные эти для большинства

¹ Н. Н. Семенов, Изв. АН СССР, ОТН, № 5, 708, 1953.

реакций горения пиротехнических составов, к сожалению, отсутствуют.

Переходя к рассмотрению накопленного к настоящему времени фактического материала, следует указать, что скорость горения пиротехнических составов определяется как рецептом состава (химический фактор), так и условиями горения составов (физические факторы).

Из рассмотрения данных о скорости горения сильно уплотненных составов (коэффициент уплотнения $K \geq 0,85$) в условиях атмосферного давления и обычной температуры ($\sim 20^\circ \text{C}$) следует, что одними из наиболее быстро горящих составов являются двойные смеси нитратов щелочных (или щелочно-земельных) металлов с магнием, содержащие в себе 50—60% магния. Также очень быстро горят составы с цирконием. Составы с алюминием при условии одинакового измельчения металла горят значительно медленнее, чем составы с магнием.

Скорость горения двойных смесей окислитель — металл быстро (но только до известного предела) растет с увеличением содержания в составе металлического горючего; возможно, что это увеличение скорости горения в известной мере связано с увеличением теплопроводности состава при увеличении в нем содержания металла.

Таблица 36

Назначение составов	Скорость горения при атмосферном давлении и $K \geq 0,85$ в мм/сек
Осветительные	1—10
Трассирующие	2—10
Сигнальные огни	1—3
Термито-зажигательные	1—3
Дымовые	0,5—2

Данные о скорости горения различных видов многокомпонентных пиротехнических составов приведены в табл. 36.

Составы с нитратами, не содержащие металлических горючих, горят в большинстве случаев медленно и мало интенсивно.

Сравнительные данные о скорости горения некоторых хлоратных и нитратных двойных смесей, не содержащих металлических горючих, приведены в табл. 37.

Введение олифы или канифоли в многокомпонентные составы сильно замедляет процесс их горения.

Как видно из табл. 37, смеси хлоратов с серой горят довольно энергично; смеси же нитратов натрия или калия с серой при обыч-

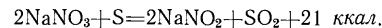
Таблица 37

Линейная скорость горения двойных смесей в мм/сек;
окислитель и горючее взяты в стехиометрических соотношениях;
 $K=0,5-0,6$; составы сжигались в картонных трубках диаметром 16 мм

Горючее	Окислитель				
	KClO ₃	Ba(ClO ₃) ₂	KNO ₃	NaNO ₃	Ba(NO ₃) ₂
Серя	2	2	Не горят		—
Дренесный уголь	6	2,5	2	1	0,3
Сахар	2,5	1,5	1	0,5	0,1
Шеллак	1	1	1	1	0,8
Олифа	0,5	0,4	—	—	—

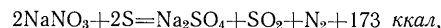
ной температуре зажечь не удастся¹. Это объясняется, повидимому, тем, что количество тепла, выделяющееся при горении серы, является недостаточным для того, чтобы вызвать разложение нитрата и обеспечить, кроме того, прогревание соседних слоев состава.

Доказательством может служить приводимый ниже термохимический расчет. При температуре до 300—350°С реакция разложения нитратов протекает с образованием нитритов и предполагаемая реакция между нитратом натрия и серой может быть выражена уравнением



Количество тепла, выделяющегося при реакции, соответствующее всего 0,1 ккал на 1 г состава, очевидно, является совершенно недостаточным для обеспечения самостоятельного распространения реакции.

Однако при наличии сильного начального импульса реакция между нитратами и серой возможна², так как при полном восстановлении нитрата реакция горения сопровождается более значительным выделением тепла



что в пересчете на 1 г состава дает величину 0,7 ккал/г.

Из физических факторов, влияющих на скорость горения составов при неизменном рецепте состава, следует указать на следующие.

¹ Ср. П. С. Цытович, Опыт рациональной пиротехники, СПб, 1894, стр. 166.

² Аспиранту МХТИ Е. П. Молчанову в 1940 г. удалось при обычной температуре в картонной трубке диаметром 16 мм зажечь состав: 68% нитрата натрия, 32% серы. В одной трубке состав затух, догорев до половины, в другой трубке догорел до конца. Скорость горения $\sim 0,4$ мм/сек.

Увеличение плотности состава сильно уменьшает скорость горения большинства составов.

Особенно сильно сказывается влияние плотности на характер горения фотосмесей: 1 кг фотосмеси в порошкообразном состоянии сгорает в течение десятых долей секунды, а время сгорания такого же количества фотосмеси, спрессованной под давлением порядка 1000 кг/см², выражается уже несколькими десятками секунд.

Зависимость линейной скорости горения одного из осветительных составов от удельного давления, применяемого при прессовании, выражается следующими цифрами:

Давление при прессовании в кг/см ²	1000	2000	3000	4000
Линейная скорость горения состава в мм/сек	5,0	4,2	3,8	3,6

Увеличение давления прессования выше 3000 кг/см² уже сравнительно мало отражается на плотности состава, а следовательно, и на скорости его горения.

Влияние плотности состава на скорость горения объясняется тем, что от плотности зависит интенсивность теплообмена между газовой и конденсированной фазой; с увеличением плотности состава уменьшается возможность проникновения горячих газов внутрь состава и тем самым замедляется процесс воспламенения более глубоких слоев.

Для составов, не содержащих в себе металлического горючего и имеющих более низкую температуру пламени, скорость горения мало меняется с плотностью состава¹.

Следует заметить, что существуют и такие малогазовые составы, для которых увеличение плотности, повидимому, способствует передаче тепла в конденсированной фазе и потому скорость горения их даже немного увеличивается с увеличением плотности; установление зависимости скорости горения от плотности составов в значительной мере может способствовать выяснению в каждом отдельном случае вопроса о том, насколько большую роль при горении состава играют процессы, протекающие в конденсированной фазе.

Измельчение компонентов также в значительной мере влияет на скорость горения составов. Чем меньше величина зерен, входящих в состав компонентов, тем больше скорость горения изготовленного из них состава. Особенно сильно влияет на скорость горения степень измельчения и форма частиц входящего в составы алюминия. Составы, изготовленные на алюминиевом порошке, горят в несколько раз медленнее, чем составы, изготовленные на алюминиевой пудре.

С повышением начальной температуры составов скорость горения их увеличивается; это становится понятным, если учесть, что

¹ Зависимость скорости горения ВВ от плотности см. К. К. Андреев, ДАН, 53, вып. 3, 237, 1946.

состав, имеющий более высокую начальную температуру, требует для начала реакции в конденсированной фазе подачи меньшего количества теплоты из зоны пламени. Температурный коэффициент, т. е. отношение скорости горения при 100°С к скорости горения при 0°С для пиротехнических составов значительно меньше, чем у ВВ или бездымного пороха, и для всех исследованных в этом отношении составов не превышает 1,3.

Температурный коэффициент черного пороха равен:

$$\frac{u_{100^\circ}}{u_0} = 1,15 \pm 0,04.$$

С увеличением внешнего давления скорость горения пиротехнических составов возрастает. Наоборот, в разреженном пространстве пиротехнические составы горят медленнее, чем при атмосферном давлении, а при значительном разрежении — вообще теряют способность к распространению горения. Как указывает К. К. Андреев¹, «существование минимального давления, ниже которого горение не распространяется, следует объяснить тем, что при уменьшении давления уменьшается скорость реакции в газовой фазе и, соответственно, количество подводимого конденсированной фазе от газов тепла». Так как скорость теплоотвода по конденсированной фазе не зависит от давления, то при уменьшении последнего она становится больше скорости теплоприхода и горение загорает.

К. К. Андреевым² установлено, что дымный порох еще горит при давлении 0,1 кг/см². Зависимость скорости горения дымного пороха от давления в интервале от 2 до 30 атм по К. К. Андрееву выражается формулой: $u = 73p^{0,24}$, где p — давление в атм, u — скорость горения в см/мин. Если характеризовать зависимость скорости горения пиротехнических составов от давления функцией $u = A + Bp^\gamma$ (где A , B и γ — постоянные величины), то для всех составов показатель степени γ в отличие от ВВ будет значительно меньше единицы.

При прочих равных условиях зависимость u от p должна быть тем меньше, чем меньше газообразных продуктов образуется при горении состава.

Казалось бы, что для безгазовых составов скорость горения не должна вообще зависеть от внешнего давления.

Но опытами А. Ф. Беляева³ установлено, что скорость горения многих алюминиевых и магниевых термитов хотя и не сильно, но все же возрастает с повышением давления.

Так, для термитов $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}$, $\text{MnO}_2 + \text{Al}$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Mg}$ при увеличении давления с 1 до 150 атм скорость горения увеличивается в 3—4 раза. Отсюда становится несомненным, что при горении этих

¹ К. К. Андреев, ЖФХ, 20, 484, 1946.

² К. К. Андреев, ДАН, 49, вып. 6, 1945.

³ А. Ф. Беляев и Л. Д. Комкова, Зависимость скорости горения термитов от давления, ЖФХ, 24, вып. 11, стр. 1302, 1950.

составов существуют какие-то реакции (например, реакция окисления алюминия кислородом, образовавшимся при распаде окиси железа), протекающие в газовой фазе или на поверхности раздела фаз. Вместе с тем, эксперимент А. Ф. Беляева показал, что существуют и составы, для которых скорость горения не зависит от давления: так, термит $\text{SnO}_2 + \text{Al}$ горит с одинаковой скоростью, разной 2,4 мм/сек, как при 1 атм, так и при 100 атм. Из этого, очевидно, следует сделать вывод, что в данном случае реакция горения от начала до конца протекает только в конденсированной фазе.

При горении составов, дающих при сгорании большое количество газов, в замкнутом или полужамкнутом пространстве создается большое давление; скорость горения значительно возрастает и горение может перейти во взрыв. Наиболее часто такое прогрессивное ускорение горения, заканчивающееся взрывом, наблюдается для хлоратных составов, например, при горении состава зеленого огня: $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ — шеплак (подробнее о переходе горения во взрыв см. в гл. XI).

Теплообмен с окружающей средой также до известной степени отражается на скорости горения составов. Чем большую часть общего количества теплоты, выделяющегося при горении, составляют теплотопотери в окружающее пространство, тем меньше будет скорость горения составов.

В связи с этим скорость горения составов в узких трубках (малый диаметр изделия) должна была бы быть несколько меньше, но в узких трубках в большей мере затрудняется отток газов, создается избыточное давление, особенно в случае быстро горящих составов, и потому практически уменьшение скорости горения не всегда наблюдается. При очень малых диаметрах теплотопотери в окружающее пространство становятся настолько велики, что состав, находящийся в трубке малого диаметра, вообще теряет способность к распространению горения.

Величина предельного диаметра трубки, при котором еще возможно устойчивое горение состава, зависит от целого ряда факторов: начальной температуры, материала и толщины стенок трубки и от плотности состава. Как правило, чем больше тепла выделяется при горении состава в единицу времени, т. е. чем быстрее горит состав, тем меньше для него значение минимального диаметра.

В связи с теплотопотерями в окружающее пространство следует также разбирать вопрос о минимальной возможной скорости горения составов.

Осуществить при нормальных условиях температуры и давления процесс горения, имеющий очень малую скорость (например, 0,001 мм/сек), невозможно по той причине, что вследствие малого теплосорбения в единицу времени и относительно больших теплотопотерь в окружающее пространство не удается создать той значительной разности между температурой в газовой и конденсированной фазах, которая является одной из самых характерных черт процесса горения.

Одной из самых медленно горящих смесей является смесь из NH_4NO_3 — 96%, древесного угля — 4%, горящая при $p=1$ атм, и $t=20^\circ\text{C}$ ($d=0,94$ г/см³) со скоростью $u=0,08$ мм/сек. Принимая приближенный объем газов, образующихся при горении смеси $v_0=700$ см³/г и температуру горения $T=900^\circ\text{C}$, получаем скорость течения газов в пламени, а следовательно, и скорость их горения равной

$$u' = 0,008 \cdot 700 \cdot \frac{900}{293} \approx 17 \frac{\text{см}}{\text{сек}}.$$

Эта цифра близка к скорости горения самых медленно горящих газовых смесей.

Я. Б. Зельдович¹ указывает, что минимально возможная при нормальных условиях скорость горения газовой смеси $\text{CO} + \text{O}_2$ должна составлять около 2 см/сек.

До сего времени ни практически, ни теоретически не разрешена проблема катализа при горении пиротехнических составов.

Попытки введения в хлоратные составы сигнальных огней таких веществ, как MnO_2 и др., ускоряющих термическое разложение хлората калия, не увенчались успехом: скорость горения составов не увеличилась.

Очень интересным с теоретической точки зрения является процесс горения (при $p=1$ атм и $t=20^\circ\text{C}$) нитрата аммония², который легко осуществить при введении в эту соль 5% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, играющего в этом случае роль катализатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Быстров И. В., Краткий курс пиротехники, Оборонгиз, М., 1940.
2. Демидов П. Г., Основы горения веществ, изд. МХХ РСФСР, М., 1951.
3. Байков А. А., Собр. трудов, Изд. АН СССР, М.—Л., т. II, стр. 292 и 318, 1948.
4. Беляев А. Ф. и Комкова Л. Д., Зависимость скорости горения термитов от давления, ЖФХ, 24, вып. 11, стр. 1302, 1950.
5. Равич М. Б., Поверхностное беспламенное горение, Изд. АН СССР, М., 1949.
6. Есин О. А., Гельд П. В., Физическая химия пирометаллургических процессов, часть I, Металлургия, М., 1950.
7. Семенов Н. Н., Успехи физических наук, 23, 251, 1940; его же, Известия АН СССР, Отделение технических наук, № 5, стр. 1708, 1953.
8. Зельдович Я. Б., Горение и детонация в газах, Изд. АН СССР, М., 1944; его же, ЖЭТФ, 12, 498, 1942.
9. Беляев А. Ф., ЖФХ, 12, 93, 1938 и 14, вып. 8, 1009, 1940; его же в Сборнике статей по теории ВВ, Оборонгиз, М., 1940, стр. 21—38.
10. Андреев К. К., ЖФХ, 20, вып. 6, 467—492, 1946.
11. Предводителей А. С., Изв. АН СССР, Отд. техн. наук, № 5, стр. 741, 1953.
12. Spice J., Staveley L., Распространение реакций в твердых системах J. Soc. Chem. Industry, 68, 313, 348, 1949.

¹ Я. Б. Зельдович, Горение и детонация в газах, М., 1944.

² J. Taylor, Ind. Chemist, 24, 289-96, 1948.

Глава XI

ВЗРЫВЧАТЫЕ СВОЙСТВА ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ¹

Большинство пиротехнических составов предназначено для спокойного равномерного горения и потому желательно, чтобы такие составы обладали минимальными взрывчатыми свойствами или не имели их вовсе.

Производство составов, имеющих высокую чувствительность к удару и трению и вместе с тем обладающих значительной скоростью и силой взрыва, представляет собой трудное и опасное дело.

Знать взрывчатые свойства пиротехнических составов необходимо, так как именно от этого во многих случаях зависит установление того или иного технологического режима производства. Взрывчатыми свойствами составов определяются: максимальное количество состава, которое может находиться в мастерской, безопасные расстояния между отдельными мастерскими, тип производственных зданий и производственных помещений (толщина стен, наличие окон и потолка вышибного типа, размер кабин, необходимость устройства оградительных дворики и т. п.). Выбор аппаратуры (тип, размеры и загрузка мешателей, тип прессов, возможность массового прессования изделий и т. п.) также во многом зависит от взрывчатых свойств состава.

Необходимо иметь также ясное представление об условиях, при которых начавшийся процесс горения пиросостава может перейти во взрыв.

Для выяснения взрывчатых свойств пиротехнических составов проводят ряд испытаний, которые существенно отличаются от испытаний, проводящихся со взрывчатыми веществами.

Испытания, проводимые с ВВ ставят своей целью дать характеристику мощности взрыва, сравнить между собой ВВ по эффективности их действия.

Испытания, проводимые с пиротехническими составами, имеют своей целью прежде всего установить отсутствие или наличие у них способности к возникновению и устойчивому распространению взрыва. Только в тех случаях, когда установлено, что состав способен к устойчивому распространению взрыва, представляется целесообразным проводить дальнейшие испытания по определению скорости распространения в нем взрыва и определению эффекта его действия.

Для того чтобы гарантировать себя от неожиданного проявления в каких-либо производственных условиях неизвестных ранее взрывчатых свойств состава, при лабораторных испытаниях его на

¹ Читателям, мало знакомым с механизмом возникновения и распространения взрыва и методами исследования взрывных процессов, можно рекомендовать предварительно ознакомиться с соответствующими разделами в одном из курсов теории взрывчатых веществ [1] и [2].

способность к возникновению взрыва должны быть серьезно продуманы условия опытов с тем, чтобы состав при этих испытаниях был поставлен в самые жесткие условия.

Наличие последних является совершенно необходимым, так как взрывчатое разложение в пиротехнических составах, кроме хлоратных смесей, в большинстве случаев возбуждается значительно труднее, чем в обычных вторичных ВВ.

Жесткость условий испытания сводится к следующему:

- 1) употребление возможно больших по весу зарядов испытываемых составов (не менее 50—100 г);
- 2) употребление мощного взрывного начального импульса (дополнительный тетриловый детонатор весом не менее 8 г);
- 3) помещение испытываемого заряда в прочную оболочку (железную трубу или еще лучше — в толстостенную свинцовую оболочку).

Практически испытание можно вести в свинцовом блоке Трауцля, увеличив диаметр его канала до 40 мм. Признаком наличия у состава (навеска 50 г в порошок) способности к возникновению взрыва будет служить значительное ($\geq 100 \text{ см}^3$) расширение канала свинцового блока после испытания¹.

Испытание способности состава к устойчивому распространению взрыва должно заключаться в подрыве удлиненных зарядов пиросоставов диаметром не менее 40 мм и длиной не менее 10—15 см. Для создания жестких условий необходимо и здесь применять дополнительный детонатор и заключать состав в прочную оболочку.

Подходящим «свидетелем» того, дойдет ли взрыв до другого конца заряда или затухнет по пути, может служить свинцовый столбик (диаметром 40 мм), используемый при пробе Гесса, или пластинка из 2-мм жести.

Для составов, показавших способность к устойчивому распространению взрыва, целесообразно определять скорость распространения взрыва (скорость детонации) по методу Дотриша.

При проведении всех этих испытаний надо иметь в виду, что способность к возникновению и устойчивому распространению взрыва у большинства составов резко уменьшается с увеличением плотности состава. В спрессованных пиротехнических составах взрывчатое разложение возбуждается весьма трудно, и, будучи вызвано, легко и быстро затухает.

Учитывая это, следует признать наиболее опасными при изготовлении пиротехнических составов те операции, при которых состав находится еще в неспрессованном виде.

Следует еще раз подчеркнуть, что испытания взрывчатых свойств пиротехнических составов по пробам, принятым для ВВ: проба на бризантность, испытание в блоке Трауцля в обычном оформлении пробы, определение скорости детонации являются для пиротехнических составов мало характерными и проводить их имеет

¹ Ср. А. А. Шидловский, Взрывчатые смеси воды и метилового спирта с Mg и Al, ЖПХ, XIX, вып. 4, 37, 1946

смысл только в тех случаях, когда имеется уверенность в том, что данный пиротехнический состав способен к устойчивому распространению взрывчатого разложения. Как показал опыт, взрывчатое разложение легко возбуждается и надежно распространяется только в хлоратных пиротехнических составах (содержащих в себе не менее 60% хлоратов) или в составах, содержащих в себе добавки взрывчатых веществ.

Смеси хлоратов с магнием и алюминием развивают при взрыве очень высокую температуру, но вместе с тем дают сравнительно небольшое количество газов. Этим можно объяснить то, что смеси хлоратов с магнием или алюминием обладают меньшими взрывчатыми свойствами, чем смеси тех же окислителей с органическими веществами.

Взрывчатые свойства некоторых хлоратных смесей приведены в табл. 38, 39, 40.

Таблица 38

Взрывчатые свойства состава зеленого огня и взрывчатых веществ: хлоратита-3 и тротила

Состав в %	Расширение в см ³ в блоке Трауцля; навеска состава 10 г	Бризантность—сжатие медного цилиндрика 7×10,5 мм в мм	Скорость детонации в м/сек
Хлората бария 81, акарондной смолы—19	155	2,9	1560 ¹
Хлоратита-3: Хлората калия—91, керосина—9	255	5,5	3600
Тротил	285	—	6700

Для смеси из 69% хлората калия, 31% алюминия при испытании ее на бризантность по пробе Гесса величина обжатия свинцовых столбиков получается равной 7 мм.

Введение в хлоратные составы большого количества инертных примесей резко снижает их взрывчатые свойства. Так, составы маскирующих дымов и составы цветных сигнальных дымов, содержащие большие количества малоактивных веществ — NH₄Cl, органических красителей и сравнительно малое количество KClO₃ (не более 40—45%), почти не способны к взрывчатому разложению. Сильное флегматизирующее действие в составах хлоратных цветных сигнальных огней оказывают также оксалаты или карбонаты соответствующих металлов, введенные в количестве 20—30%.

¹ Скорость детонации состава зеленого огня: хлорат бария—шеллак составляет 2000—2500 м/сек.

Таблица 39

Взрывчатые свойства смесей хлората калия с различными горючими

Горючее	Содержание горючего в составе в %	Испытание в блоке Трауцля (высота и диаметр патрона равны 25 мм)		Бризантность—сжатие медного цилиндрика 7×10,5 мм		Скорость детонации в м/сек
		количество смеси в г	расширение в см ³	плотность состава	сжатие в мм	
Древесная мука	25	10	220	0,9	3,8	2600
Сахарная пудра	10	13	105	1,0	Отказ	—
Сажа	10	13	160	1,1	3,5	—
Алюминий	25	10	160	0,9	3,2	1500 ¹

Таблица 40

Скорость детонации смесей хлората калия с различными горючими

Горючее	Содержание горючего в составе в %	Испытание на скорость детонации	
		плотность состава	скорость детонации в м/сек
Древесный уголь	13	1,27	1620
Графит	13	1,44	500
Сера	28	1,36	1600

Необходимым, но в отдельности еще недостаточным условием для возникновения взрыва является образование в результате реакции значительного количества газообразных продуктов.

Поэтому безгазовые и очень мало газовые² составы ($v_1 < 100$ см³/г) практически не будут обладать взрывчатыми свойствами или будут обладать ими в самой минимальной степени.

Железо-алюминиевый термит почти не образует газовой фазы при реакции горения и поэтому не обладает какими-либо взрывчатыми свойствами. Разбрасывание отдельных частиц при горении термита осуществляется только за счет находящегося в нем воздуха, который при повышении температуры заметно расширяется и вызывает искрение термита.

¹ В качестве начального импульса употреблялся черный порох.

² Здесь имеется в виду газовая фаза не при комнатной температуре, а при температуре данной реакции.

При горении зажигательных составов, содержащих наряду с термитом и другие компоненты, как, например, нитраты бария или калия, а также органические связующие вещества, образуется некоторое, правда, незначительное, количество газа и, таким образом, эти составы могут обладать взрывчатыми свойствами. Но практически вызвать взрывчатое разложение в составах, содержащих более 50—60 % железо-алюминиевого термита, как, например, в составе для английских зажигательных бомб: 50 % окиси железа, 24 % алюминия, 26 % нитрата бария — чрезвычайно трудно; для этого необходимо наличие прочной оболочки, очень мощного начального импульса (значительное количество какого-либо взрывчатого вещества), — и все-таки результат опыта еще будет сомнительным.

Вторым неперменным, но в отдельности недостаточным условием для того, чтобы система имела взрывчатые свойства, следует считать высокую экзотермичность реакции.

Так как скорость химической реакции в очень большой степени зависит от температуры, то реакция взрывчатого разложения может осуществляться только в том случае, если развиваемая при ней температура будет не меньше 500—600° С.

Этому условию ($t \geq 500—600^\circ \text{C}$), однако, удовлетворяют почти все пиротехнические составы, за исключением только некоторых составов маскирующих дымов, содержащих в себе 40—50 % такого малоактивного вещества, как NH_4Cl .

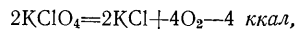
Третьим условием, определяющим способность системы к возникновению и развитию в ней процессов взрывчатого разложения, является гомогенность¹ системы — свойство, которым пиротехнические составы обладают лишь в весьма относительной степени.

Как отмечается в курсах теории ВВ, твердые взрывчатые смеси, не содержащие в себе проводников детонации — индивидуальных ВВ, всегда мало бризантны и процесс взрыва возбуждается и распространяется в них с большим трудом. Примером такой смеси может служить черный порох. Иначе обстоит дело с жидкостями, которые в растворах образуют физически однородные смеси с молекулярной степенью дисперсности. В этом последнем случае взрывные волны могут распространяться беспрепятственно. Пиротехнические составы — это твердые смеси. Сильно выраженными взрывчатыми свойствами они могут обладать только при наличии в них проводника взрыва (детонации) — индивидуального вещества, способного к экзотермической реакции саморазложения.

Таким проводником в хлоратных пиросоставах является хлорат калия, разложение которого не требует притока тепла извне.

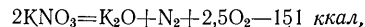
¹ Взятые отдельно в компактном виде (куски, грубый порошок) горючие соприкасаются с кислородом воздуха только очень небольшой поверхностью: это пример полностью гетерогенной системы. Отсюда вывод: раз окислитель не имеет достаточного контакта с горючим и требование гомогенности не соблюдено, то данная система взрывчатыми свойствами не обладает, хотя при реакции горения выделяется большое количество тепла и образуется во многих случаях большое количество газообразных продуктов.

Перхлорат калия уже требует некоторого, правда, очень малого притока тепла извне для своего разложения



и поэтому взрывчатое разложение в перхлоратных составах должно возникать и распространяться с большим трудом, чем в хлоратных.

Нитраты для своего разложения требуют очень большого притока тепла извне



и потому процесс взрывчатого разложения в нитратных составах (кроме составов с NH_4NO_3) возбуждается с большим трудом и, наоборот, легко и быстро затухает.

Нитратные смеси обладают значительно меньшими взрывчатыми свойствами по сравнению с хлоратными смесями.

Для возбуждения взрывчатого разложения в осветительных составах, содержащих в качестве окислителя нитрат бария, а в качестве основного горючего — алюминиевый порошок или пудру, требуется весьма мощный начальный импульс.

В табл. 41 приводятся сравнительные данные о взрывчатых свойствах смесей перхлората калия и нитрата бария с алюминиевой пудрой.

Таблица 41

Взрывчатые свойства двойных смесей перхлората калия и нитрата бария с алюминием. Для определения скорости детонации смеси помещались в железные трубы диаметром 30 мм и длиной 250 мм; начальный импульс капсюль-детонатор № 8+10-2 тетриловая шашка

Окислитель	Содержание окислителя в составе в %	Расширение в блоке Трауция в см ³ ; навеска состава—10 г	Испытание на скорость детонации	
			плотность состава	скорость детонации в м/сек
Перхлорат калия	66	172	1,2	760
Нитрат бария	73	34	1,4	Отказ

Несколько легче возникает процесс взрывчатого разложения в нитратных осветительных составах, содержащих магний. Но скорость взрывчатого разложения нитратных осветительных составов не превышает в большинстве случаев 1000 м/сек; скорость взрывчатого разложения дымного пороха, который тоже можно рассматривать как нитратную пиротехническую смесь, не превышает 400 м/сек.

Взрывчатое разложение неуплотненных двойных смесей нитратов с магнием или сплавом АМ, если смеси эти взяты в сколько-нибудь значительных количествах (более 50—100 г), возбуждается легко не только от действия взрывного импульса (капсюль-детонатор), но и от действия огневого импульса (дымный порох, стопин).

Вследствие этого последнего обстоятельства подобные смеси следует считать одними из наиболее опасных пиротехнических составов и обращаться с ними надо с большой осторожностью.

До сего времени мы рассматривали поведение пиротехнических составов при возбуждении в них взрыва капсюлем-детонатором или дополнительным детонатором — тетриловой шашкой. Перейдем теперь к рассмотрению поведения составов при действии на них другими видами начальных импульсов. Удар (или трение), приходящийся на отдельный участок поверхности пиротехнического состава при отсутствии условий, способствующих повышению давления при горении, вызывает обычно только частичный взрыв состава в том месте, которое подвергалось соответствующему механическому воздействию, остальная масса состава сгорает нормально, как при воздействии обычного теплового импульса.

Попадание в пиротехнические изделия пули, сохранившей еще значительную скорость, может вызвать во многих случаях воспламенение, а в том случае, когда состав находится в прочной оболочке, иногда и взрыв пиросостава.

В замкнутом пространстве (например, при вспышке во время прессования в стальной матрице) и во всех тех случаях, когда состав заключен в очень прочную металлическую оболочку, нарастание давления вызывает увеличение скорости горения, и процесс во многих случаях заканчивается взрывом даже при употреблении в качестве начального импульса обычных огневых средств.

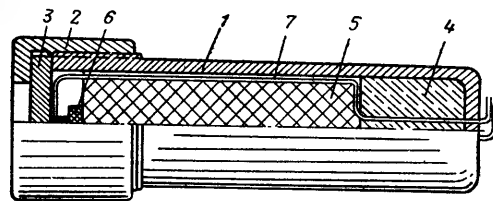
Такое же нарастание давления, вызывающее переход горения во взрывчатое разложение, возникает в некоторых случаях при одновременном сжигании большого количества (10 кг и более) порошкообразных быстро горящих составов.

Очень простое приспособление для констатации перехода горения ВВ в замкнутом объеме во взрыв было предложено К. К. Андреевым¹; прочная и замкнутая со всех сторон железная трубка (длиной 200 мм и внутренним диаметром 40 мм) частично заполняется ВВ (50 г), которое поджигается шашечкой воспламенительного состава; процесс горения в воспламенительном составе возбуждается тонкой проволокой, накаливаемой электротоком (фиг. 10).

Дробление трубки на большое число осколков (пять-шесть и более) указывает на то, что горение переходит во взрыв (фиг. 11).

Это испытание с успехом может быть применено и для определения способности пиротехнических составов к переходу горения во взрыв при горении их в замкнутом объеме; при желании испыта-

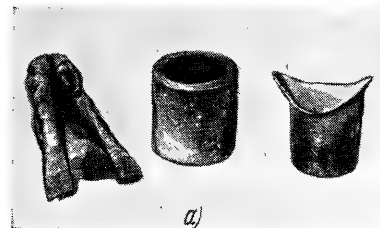
¹ К. К. Андреев, Экспериментальное исследование горения вторичных ВВ. Сборник статей по теории ВВ, Оборонгиз, 1940, стр. 59.



Фиг. 10. Трубка К. К. Андреева для определения возможности перехода горения во взрыв.

1—корпус трубки; 2—навинтная головка; 3—стальной диск; 4—гнз; 5—испытуемый состав; 6—воспламенительная шашечка; 7—провод для электровоспламенения.

ние может быть дополнено взвешиванием осколков и вычислением среднего веса осколка.



Фиг. 11. Характер деформации трубки К. К. Андреева при горении (а) и при переходе горения во взрыв (б).

В некоторых случаях бывает интересно проследить поведение состава при его горении в полужамкнутом объеме, т. е. при сильном ограничении возможности оттока газов.

Для этой цели могут быть использованы железные трубки К. К. Андреева при условии, что в стальном диске, закрывающем один из торцев трубки, предварительно высверливается сквозное отверстие соответствующего диаметра (от 2 до 12 мм).

Ту же цель выяснения поведения пиросостава при горении в полужамкнутом объеме преследует и испытание в блоке Траудля с применением в качестве начального импульса не капсюля-детонатора, а небольшого заряда дымного пороха.

Как видно из табл. 42, при пользовании огневым начальным импульсом расширение в блоке Траудля получается равным примерно 50% от нормального, а для малочувствительных составов (состав 3) в этом случае вообще горение во взрыв не переходит и расширения канала не получается.

Таблица 42

Зависимость расширения в блоке Траудля от характера начального импульса

№ по пор.	Состав (неспрессованный) в %	Расширение в см ³ ; навеска состава 20 г; начальный импульс	
		бикфордов шнур	капсюль-детонатор № 8
1	Перхлората калия — 85 Древесного угля — 15	198	318
2	Перхлората калия — 59 Магния — 41	49	88
3	Нитрата бария — 89, идитола — 11	0	120
4	Тротил спрессованный	—	718

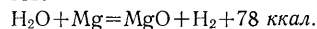
В заключение следует отметить, что в некоторых случаях опасность взрыва не исключена и при обращении с отдельными компонентами, употребляющимися для изготовления составов.

Так, например, взрыв может последовать при наличии в воздухе больших концентраций пыли алюминиевой пудры, магниевого порошка тонкого измельчения или такого же порошка сплава АМ¹.

¹ Опасность взрыва не исключена и при наличии в воздухе больших концентраций пыли других горючих веществ, например, угля, углеводородов, порошков цементаторов и т. п. Подробнее см. Б. Е. Долгов и Д. Г. Левицкий, Взрывчатость каменноугольной пыли, Харьков, 1933.

Найдено, в частности, что нижний предел взрывчатости алюминиевой пудры (дисперсность 0,1—0,3 мк) соответствует ее содержанию 40 мг на 1 л воздуха¹, а магниевого порошка — 25 мг на 1 л воздуха².

Взрывчатыми свойствами при определенных условиях обладают смоченные водой порошки тех же металлов. Реакция взаимодействия магния или алюминия с водой протекает с очень большим выделением тепла и выделением значительного количества газов:



В пересчете на 1 г реагирующих веществ это дает 1,86 ккал, а количество газа составляет 530 см³/г.

Таким образом, имеются налицо необходимые условия для возникновения взрыва. Как показали работы автора книги³, взрыв этот может быть осуществлен при применении начального импульса достаточно большой силы (фиг. 12).

Однако отсутствие молекулярного соприкосновения между частями окислителя (воды) и горючего (негомогенность системы) приводят к тому, что данная система, обладая способностью к возникновению взрыва, вместе с тем, как показал эксперимент⁴, не обладает способностью к его устойчивому распространению.

Взрыв отдельного компонента — хлората калия, имеющий большую разрушительную силу, может произойти только в том случае, если в нем имеются сколько-нибудь значительные примеси горючих веществ.

Саморазложение хлората калия протекает с выделением газов, но количество тепла, выделяющееся при распаде чистой соли (без примесей), настолько незначительно (0,08 ккал/г), что если при очень мощном начальном импульсе и произойдет взрывчатое разложение, то все же разрушительное действие этого взрыва будет незначительно.



Фиг. 12. Толстостенный свинцовый стакан до (справа) и после взрыва в нем 50 г смеси $\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}$ в стехиометрических соотношениях; начальный импульс — капсюль-детонатор № 8.

¹ R. Mason, Ind. Eng. Chem., 29, № 6, 626-31, 1937.

² См. В. В. Крымов, Техника безопасности при работе с магнeвыми сплавами, Оборонгиз, М., 1948.

³ А. А. Шидловский, ЖПХ, XIX, вып. 4, 371, 1946.

⁴ L. Medard, Mem. Poudres, 33, 491, 1951.

ЛИТЕРАТУРА

1. Снитко К. К., Теория взрывчатых веществ, ч. I и II, изд. Артилл. академии им. Ф. Э. Дзержинского, Л., 1936.
2. Шиллинг Н. А., Взрывчатые вещества и снаряжение боеприпасов, Оборонгиз, М., 1946.
3. Блинов И. Ф., Хлоратные и перхлоратные взрывчатые вещества, Оборонгиз, М., 1941.
4. Беляев А. Ф. и Налбандян А. Б., К вопросу о взрывчатых системах безазовых систем, ДАН СССР, 46, вып. 3, стр. 113, 1945.
5. Лангханс А., Неожиданные взрывы. Приложение к журналу Z. Schiess. u. Spr. за 1930 г.
6. Ленце Ф., Зеллен и Конен, Изготовление и свойства зажигательных, осветительных и ударных составов. Z. Schiess. u. Spr., 1932—1933.

Глава XII

ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ И МЕТОДЫ ЕЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

§ 1. Изменения, происходящие в составах при хранении

В пиротехнических составах при хранении их происходят физические и химические изменения. Изменения эти в некоторых случаях являются настолько существенными, что делают состав негодным для употребления, а иногда даже и опасным в обращении. Поэтому в каждом отдельном случае следует установить характер этих изменений, а также влияние, оказываемое различными факторами на скорость протекания процессов разложения.

В результате такого изучения должны быть установлены условия хранения, при которых процессы разложения протекают в наименьшей степени, а также установлены допустимые сроки хранения отдельных видов пиротехнических составов.

Физические изменения, происходящие в составе при хранении, чаще всего обуславливаются увлажнением состава. При этом происходит частичное растворение компонентов состава, изменение плотности и формы спрессованного изделия, его растрескивание, подсыхание и кристаллизация солей на поверхности состава, изменение цвета состава.

Значительно реже причиной деформации состава являются механические воздействия или изменения температуры окружающей среды.

Особо следует отметить изменения в рецепте и структуре состава, обуславливаемые возгонкой (реже — испарением) летучих компонентов состава (например, возгонка гексахлорэтана, гексахлорбензола, испарение остаточного летучего растворителя — этилового спирта и т. п.).

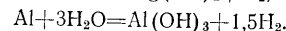
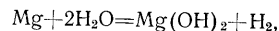
Гигроскопичность состава зависит в основном от гигроскопичности его компонентов, а также от плотности и состояния поверхности состава, подверженной действию влажного воздуха. Как

правило, составы в прессованном состоянии значительно менее гигроскопичны, чем взятые в виде порошка. Гигроскопичность состава при сохранении прочих условий увеличивается с увеличением степени измельчения его компонентов.

Для предохранения состава от поглощения им влаги из воздуха в тех случаях, когда почему-либо невозможна полная герметизация изделия, частицы состава или частицы входящих в него отдельных компонентов покрывают защитной пленкой какого-либо пластичного органического вещества. Наиболее часто употребляют для этого олифу, минеральные масла, стеарин, парафин, а также лаки на основе различных естественных и искусственных смол.

Защитное действие цементаторов — смол особенно сильно сказывается при введении их в состав в виде лаков; в сухом виде (в порошке) смолы значительно хуже предохраняют состав от проникновения в него влаги.

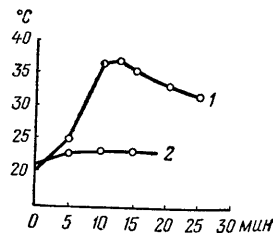
Химические изменения, происходящие в составах, могут быть весьма разнообразными, что является следствием чрезвычайно большого ассортимента употребляемых для их производства компонентов и наличия весьма большого количества самых разнообразных рецептов пиротехнических составов. Но все же можно установить некоторые общие положения. Так, во многие пиротехнические составы входит в качестве горючего магниевый или алюминиевый порошок. Разложение этих составов вызывается их способностью к увлажнению с последующей реакцией взаимодействия порошков указанных металлов с водой:



При комнатной температуре реакция взаимодействия магния с водой протекает гораздо энергичнее реакции алюминия с водой. Алюминиевый порошок (или пудра) обычно окисляется только с поверхности, а от дальнейшего более глубокого окисления алюминий предохраняет образующаяся на его поверхности плотная оксидная пленка. Пленка же окиси магния является пористой и непрочной и недостаточно защищает металл от дальнейшей коррозии.

На фиг. 13 приведен график, показывающий повышение температуры во времени, происходящее при добавлении к магниевому или алюминиевому порошку 10% воды.

Окисление водой порошков магния или алюминия протекает быстрее в том случае, если они смешаны с какими-нибудь энергичными окислителями: нитратами, хлоратами, перхлоратами и др.

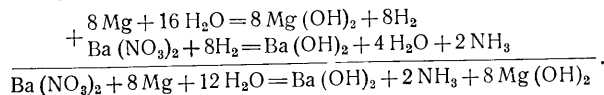


Фиг. 13. Повышение температуры металлических порошков при добавлении к ним воды. 1—порошок магния + 10 % воды; 2—порошок алюминия + 10 % воды.

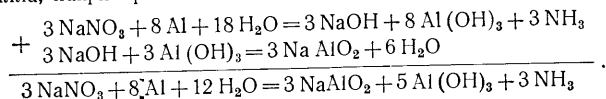
Так как реакция взаимодействия порошка металла с водой сопровождается выделением большого количества тепла, то при увлажнении смесей окислителей с порошками металлов большей частью происходит сильный разогрев состава, который в некоторых случаях может закончиться даже его самовоспламенением.

Для смесей магния или алюминия с нитратами установлено, что при наличии влаги окисление металла сопровождается восстановлением нитрата, причем происходит выделение аммиака.

Реакция разложения в увлажненном составе протекает следующим образом:



В смесях нитратов с алюминием может также происходить реакция взаимодействия гидрата окиси алюминия с продуктами распада окислителя с образованием алюмината соответствующего металла, например:



Стойкость нитратных составов, содержащих порошки металлов, сильно зависит от наличия влаги в составе, а следовательно, от гигроскопичности окислителя. Отсюда можно заключить, что при прочих равных условиях наименьшие химические изменения будут происходить в составах, содержащих в качестве окислителя нитрат бария.

Составы, содержащие алюминий, являются, несомненно, более химически стойкими, чем соответствующие составы с магниевым порошком. Это положение обычно остается справедливым даже при употреблении крупного магниевого порошка и тонко измельченной алюминиевой пудры.

Как было уже указано ранее, наличие органического цементатора значительно затрудняет доступ влаги к частицам состава. Поэтому осветлительные и трансиррующие составы с органическими цементаторами при отсутствии надежной герметизации изделия будут являться более химически стойкими, чем соответствующие им двойные составы типа фотосмесей.

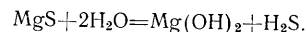
Добавление серы в смесь бариевой селитры с алюминиевой пудрой или порошком не понижает химической стойкости этих смесей. По литературным данным, алюминий не реагирует с серой даже тогда, когда сера находится в расплавленном виде; образование Al_2S_3 происходит только при температуре не ниже 500—600° С.

Смеси, состоящие из бариевой селитры, алюминия и серы, принадлежат к числу наиболее стойких пиротехнических составов.

Смеси серы с магнием являются химически нестойкими, что было отмечено еще русскими пиротехниками XIX столетия Ф. Ф. Матюкевичем и А. Ордынским¹.

Д. И. Менделеев², рассматривая свойства серы, отмечает влияние больших давлений на способность твердых тел к взаимному соединению. «При давлении в 6000 атм., — пишет Д. И. Менделеев, — сера способна соединяться с многими металлами при комнатной температуре».

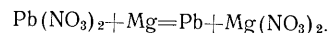
При увлажнении смеси магния с серой, в которой уже содержится MgS , протекает реакция:



Нитратные смеси, содержащие одновременно и магниевый и алюминиевый порошки, являются более чувствительными к воздействию влаги, чем аналогичные составы с одним из названных выше металлов. Так, при увлажнении водой состав, содержащий порошки обоих металлов, разогревается значительно сильнее состава с одним магнием. Объяснить это явление можно в данном случае тем, что во влажном составе образуются микроскопические гальванические элементы (металл — раствор соли — другой металл), наличие которых значительно ускоряет коррозию металла магния.

Составы, содержащие порошки сплавов магния с алюминием, значительно более химически стойки, чем составы, содержащие смесь порошков этих двух металлов. Это происходит потому, что частицы сплава покрыты плотной защитной пленкой окиси алюминия.

Смесь нитрата свинца с магнием при увлажнении является химически нестойкой вследствие протекания обменной реакции:



Относительно смеси $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}$ имеются указания, что в растворе нитрата свинца алюминий покрывается слоем основного нитрата свинца, который предохраняет алюминий от дальнейшего воздействия раствора.

Смеси хлората калия с магниевым порошком в условиях повышенной влажности показывают значительные химические изменения и потому не могут быть рекомендованы для длительного хранения.

Как протекает реакция между хлоратом калия и магнием, еще не выяснено. Возможно, что быстрое окисление магния в этих смесях в значительной мере происходит за счет каталитического действия окислителя. Это предположение кажется еще более вероятным, если принять во внимание малую гигроскопичность хлората

¹ Артиллерийский журнал, 1888, № 6, стр. 619 и № 8, стр. 800.

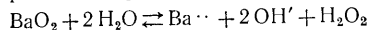
² Д. И. Менделеев, Основы химии, гл. 20 и введение. По вопросу о аналитических реакциях между твердыми веществами см. книгу П. М. Исаков, Качественный анализ руд и минералов методом растирания порошков, Госгеол-издат, М., 1953.

калия, вследствие чего эта соль не может быть хорошим передатчиком влаги от воздуха к порошку магнезия.

Смесь хлората калия с алюминием, употребляющаяся пиротехниками для получения звукового эффекта, является значительно более химически устойчивой, чем смесь его с магнезией.

Смеси металлических порошков с перманганатом калия, по литературным данным, обладают меньшей химической стойкостью, чем смеси, содержащие в качестве окислителя хлорат или перхлорат калия.

При рассмотрении химической стойкости смесей перекиси бария с порошками металлов следует учитывать, что при соприкосновении безводной перекиси бария с водой она гидратируется, образуя $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Сама по себе перекись бария при комнатной температуре разлагается водой лишь в очень небольшой степени. Так, при 0°C константа равновесия реакции в растворе



составляет $^1 K = 18 \cdot 10^{-12}$.

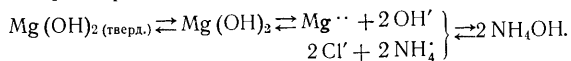
В том случае, когда влажная перекись бария смешана с алюминиевым порошком, ионы OH' расходятся на взаимодействии с оксидной пленкой на алюминии, равновесие реакции разложения смещается вправо, и процесс разложения состава проходит весьма энергично.

Проведенные автором опыты показали, что при увлажнении смеси $\text{BaO}_2 + \text{Al}$ температура ее повышается в зависимости от взятого сорта алюминия на $60-100^\circ\text{C}$.

Железо-алюминиевый термит и термитные составы являются весьма химически стойкими. Содержащийся в них окислитель Fe_3O_4 не способен к распаду при низких температурах. Для изготовления термитных составов употребляется очень крупный алюминиевый порошок, не обладающий при низких температурах сколько-нибудь значительной реакционной способностью по отношению к влаге, что также повышает химическую стойкость указанных составов.

Добавление в составы, содержащие магний, аммониевых солей и, в частности, хлорида или нитрата аммония нежелательно, так как при увлажнении состава растворы этих солей реагируют с гидратом окиси магния, покрывающим частицы порошка металла и тем в значительной мере способствуют ускорению процесса взаимодействия магния с водой.

Протекающие при этом в растворе реакции могут быть для случая с NH_4Cl выражены следующими уравнениями:

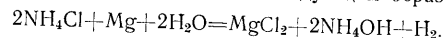


В присутствии избытка хлористого аммония ионы OH' соединяются с NH_4' , образуя недиссоциированные молекулы гидрата окиси

¹ См. Льюис и Рэндалл. Термодинамика, ОНТИ, 1936, стр. 413.

аммония, и равновесие верхней строки смещается вправо, что ведет к образованию новых количеств ионов OH' . Таким образом, при достаточно большой концентрации хлористого аммония в растворе весь гидрат окиси магния может растворяться.

Суммарно уравнение реакции взаимодействия $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Mg}$ в присутствии воды может быть написано следующим образом:



При рассмотрении подобных реакций следует помнить также о процессах гидролиза аммониевых солей и избегать введения в составы, содержащие магний, всех тех солей, водные растворы которых вследствие гидролиза имеют кислую реакцию.

В водном растворе хлорида калия, имеющем нейтральную реакцию, коррозия магния идет несколько быстрее, чем в воде, но во много раз медленнее, чем в растворах аммонийных солей.

Раствор гидроокиси бария, получающийся при разложении составов, содержащих нитрат бария, оказывает на магний стабилизирующее действие, так как при наличии в растворе ионов OH' уменьшается растворимость в нем гидрата окиси магния.

Коррозия алюминиевого порошка почти не ускоряется при введении в составы аммониевых солей. Алюминиевый порошок сильно корродирует под действием щелочных растворов. Так, раствор гидроокиси бария оказывает на алюминий довольно сильное разъедающее действие.

Коррозия алюминиевого порошка сильно ускоряется в присутствии меди и особенно ртути, а также в присутствии растворимых солей этих металлов, а потому добавление их в составы является совершенно недопустимым.

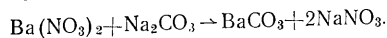
Взаимодействие металлических порошков (цинка и алюминия) с твердыми не растворимыми в воде хлорорганическими соединениями (например, с гексахлорэтаном) значительно облегчается в тех случаях, когда имеется возможность образования хотя бы частично раствора этих последних веществ; это обстоятельство является одной из причин, побуждающих при работе с такими смесями избегать применения органических растворителей.

Составы, содержащие порошок металлического железа, в большинстве случаев являются химически нестойкими, так как процесс окисления тонко измельченного железа в присутствии влаги протекает весьма быстро. В фейерверочных составах с железными опилками последние, во избежание их окисления, перед изготовлением состава подвергают операции воронения — обработке горячим льняным маслом¹.

В составах, не содержащих порошка металла, увлажнение не вызывает значительных химических изменений. Исключение составляют случаи, когда в составе присутствуют две растворимые соли, способные в растворе вступать в реакцию двойного обмена с обра-

¹ Подробнее см. В. М. Солодовников, Пиротехника, М., 1938, стр. 45.

зованием осадка. Примером такой нежелательной комбинации двух реагирующих друг с другом солей может служить состав желтого огня, в который входит смесь нитрата бария с сернокислым, углекислым или щавелевокислым натрием. При увлажнении такой смеси наступает реакция обмена, приводящая к образованию трудно-растворимых бариевых солей

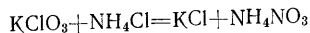


Образование в результате подобных реакций гигроскопичной соли — NaNO_3 , обуславливает дальнейшее увлажнение состава, вследствие чего в образующемся растворе реакция в таких составах в некоторых случаях может пройти почти нацело.

Составы сигнальных огней, не содержащие порошков металлов и гигроскопичных солей (а также комбинаций солей, способных к двойному обмену), не претерпевают обычно при хранении существенных химических и физических изменений. Примером весьма стойкого при хранении состава может служить состав красного огня: хлорат калия — карбонат стронция — шеллак.

Составы сигнальных дымов, содержащие хлорат калия, сахар или крахмал и какой-либо органический краситель, являются довольно гигроскопичными, но не претерпевают в процессе хранения каких-либо существенных химических изменений. То же наблюдается во многих случаях и для составов маскирующих дымов, не содержащих порошков металлов.

При увлажнении составов маскирующих дымов, содержащих наряду с хлоратом калия дымообразующее вещество нашатырь, теоретически возможно протекание обменной реакции



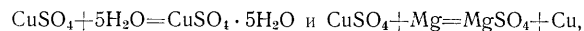
с образованием хлората аммония, способного к саморазложению и даже самовзрыванию при небольшом повышении температуры (30—60° С). Тем не менее практика показывает, что составы маскирующих дымов, содержащих наряду с хлоратом калия и хлористым аммонием большое количество нафталина, антрацена или фенантрена (например, смесь Ершова), являются довольно устойчивыми при хранении¹; случаев самовозгорания дымовых смесей, подобных смеси Ершова, до настоящего времени не наблюдалось.

Ввиду опасности протекания обменной реакции с образованием хлората аммония недопустимо введение в хлоратные составы аммонийной селитры². Согласно литературным указаниям, смесь хлората калия со стехиометрическим количеством нитрата аммония взрывает уже при 120° С.

¹ Ср. Ю. И. Вейцер и Г. П. Лучинский, Химия и физика маскирующих дымов, 1938, стр. 160.

² Ср. Юнк. О возможности самовоспламенения хлоратных составов. Z. Schiess. u. Sprg., 1913; совместное применение аммонийной селитры и хлоратов запрещено также и во взрывчатых смесях.

Реакция образования хлората аммония используется иногда при создании составов, воспламеняющихся от действия небольшого количества воды. Так, в составе: KClO_3 — 50%, NH_4NO_3 — 20%, CuSO_4 безводн. — 10%, Mg — 20% (итальянский патент 446 010, 1949 г.) при внесении в него воды протекают экзотермические реакции



сопровождающиеся значительным повышением температуры состава, а обменная реакция в растворе $\text{KClO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{ClO}_3$ приводит к образованию хлората аммония, являющегося инициатором в воспламенении состава.

Весьма химически нестойкими и способными в некоторых случаях к самовоспламенению являются смеси хлоратов с серой; эти смеси совершенно не употребляются для снаряжения изделий, предназначенных к долговременному хранению. Особенно велика возможность самовоспламенения смесей $\text{KClO}_3 + \text{S}$ в тех случаях, когда сера содержит следы серной кислоты. Введение в такие смеси добавки карбонатов (например, мела — CaCO_3), нейтрализующих следы кислоты, снижает вероятность самовоспламенения, но, повидимому, не исключает ее вовсе.

К весьма быстро самовоспламеняющимся смесям относится смесь глицерина с тонкоизмельченным перманганатом калия, которая самовоспламеняется через 10—20 сек. после смешения компонентов¹.

Смесь хлората калия с красным фосфором, как уже указывалось, настолько чувствительна, что взрывает уже при легком растирании ее резиновой пробкой. При весьма осторожном изготовлении этой смеси самовоспламенение может, повидимому, последовать спустя непродолжительное время.

Скорость окисления чистого красного фосфора увеличивается с повышением температуры окружающей среды; окисление красного фосфора значительно замедляется при обработке частиц его шеллачным лаком.

§ 2. Методы определения гигроскопичности и химической стойкости составов

В обычных условиях хранения, т. е. при хранении составов в укупорке, близкой к герметической, при средней влажности воздуха и температуре, отвечающей климату данной местности², увлажнение составов протекает весьма медленно; также медленно в большинстве случаев протекают в этих условиях и процессы химического разложения составов.

Заметные химические изменения при хранении стойких пиротехнических составов в таких условиях происходят только по прошествии ряда лет. Для того чтобы искусственно вызвать в лабора-

¹ П. Г. Демидов, Основы горения веществ, 1951, стр. 139.

² Имеется в виду сухой неотапливаемый склад.

тории эти изменения за сравнительно короткий промежуток времени, состав хранят в течение определенного времени при повышенной влажности, а иногда одновременно и при повышенной температуре.

Под термином «проба на химическую стойкость пиротехнического состава» обычно понимают выдерживание состава в искусственно созданных «жестких» условиях и изучение изменений, происшедших в пиротехническом составе (путем взвешивания, химического анализа, измерения давления над составом и т. п.).

Установить определенную закономерность в характере и величине изменений, происходящих в пиротехнических составах в зависимости от изменений условий хранения, чрезвычайно трудно. Нельзя указать заранее, через какой промежуток времени при хранении пиротехнического состава в обычных складских условиях произойдут в нем те изменения, которые при испытании по «пробе на химическую стойкость» произошли в лаборатории в течение определенного гораздо более короткого промежутка времени.

Обычно химические изменения, обнаруженные в составе после его испытания «по пробе», сравнивают с изменениями, происшедшими при испытании по той же методике в химически стойком составе, хранившемся уже в складских условиях в течение ряда лет. Исследуемый состав признается химически стойким и пускается в производство, если данные испытаний по пробе не превышают изменений состава, уже проверенного на практике.

Однако окончательное суждение о химической стойкости составов может и должно быть составлено только на основании наблюдений за изменениями, происходящими при их долговременном хранении в реальных условиях.

Испытание на гигроскопичность составов производят обычно в гигростатах, т. е. приборах, в которых сохраняется постоянная определенная влажность воздуха. Наиболее часто применяемым типом гигростата является эксикатор, на дно которого налита вода или насыщенный раствор соли. Испытуемый состав в открытом сосуде помещают на подставку эксикатора.

Существенный недостаток такого гигростата состоит в том, что от изменения температуры окружающей среды абсолютная влажность внутри прибора может меняться в довольно больших пределах, а неизменной фактически остается только относительная влажность. Более совершенным способом, но, конечно, и несколько более громоздким, является помещение эксикатора в термостат.

Для создания определенной влажности воздуха внутри эксикатора на дно его наливается или вода (испытание при 100 % относительной влажности) или растворы солей.

Над насыщенным раствором нитрата калия создается при 20° С относительная влажность 92,5 %, над насыщенным раствором хлорида натрия при той же температуре — относительная влажность 77,5 %.

Если испытание на гигроскопичность проводят с порошкообраз-

ным составом¹, то на подставку эксикатора помещают в открытом стаканчике определенную навеску состава (например, 10 г).

При сравнительном испытании многих образцов обязательно сохранение постоянной поверхности увлажнения (пользование стаканчиками стандартного размера), а также обеспечение небольшой толщины слоя увлажняемого состава, для чего диаметр стаканчиков при навеске в 10 г должен быть не менее 50 мм.

Во время испытания периодически взвешивают состав (через сутки, 5 суток и 10 суток). Общая продолжительность испытания состава на гигроскопичность в том случае, если оно проводится при комнатной температуре (20° С), составляет обычно 10 дней (иногда и больше).

По окончании опыта вычерчивают график (см. фиг. 14), показывающий изменение состава в весе в зависимости от времени выдержки его в эксикаторе. На оси абсцисс откладывают время выдержки состава в эксикаторе в сутках, а на оси ординат — относительное увеличение веса состава в процентах от первоначального веса.

Существуют определенные нормы на увеличение состава в весе после 10 суток испытания в гигростате при $t=20^\circ\text{C}$ и 100 % относительной влажности; результат испытания считается вполне удовлетворительным, если увеличение состава в весе не превышает 2 %.

Для дымного пороха увеличение его в весе после выдержки его при комнатной температуре при 92,5 % относительной влажности в течение одних суток не должно превышать 1,75 %.

Химическая стойкость пиротехнических составов может быть определена несколькими различными способами.

В большинстве применяемых в настоящее время методов испытания на химическую стойкость в той или иной форме предусмотрено воздействие влаги на пиротехнический состав.

В некоторых случаях для определения химической стойкости составов, содержащих в себе порошки металлов, измеряют температуру внутри увлажненного состава и составляют график изменения температуры во времени, подобно тому, как это показано на фиг. 13. Эта проба, разработанная С. К. Паниновым, получила название «пробы смачиванием».

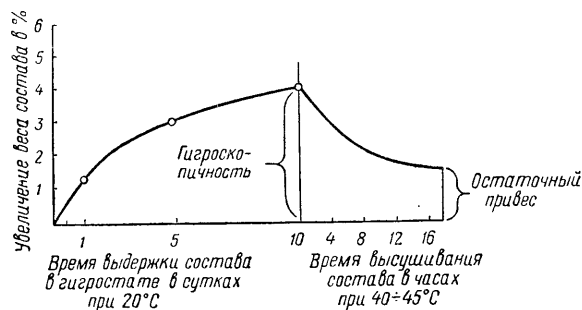
Наиболее распространенной пробой на химическую стойкость является проба, разработанная Н. Ф. Ус.

Она заключается в выдержке состава в гигростате при $t=20^\circ\text{C}$ и определенной повышенной влажности в течение 10 суток, последующего его высушивания при температуре 40—45° С и анализе происшедших в нем после этого испытания изменений (полный анализ состава или определение содержания в нем отдельных компонентов).

¹ Иногда испытанию в гигростатах подвергают звездки, факелы и даже целиком снаряженные пиротехнические средства.

Ввиду того что для проведения полного анализа требуется большая затрата времени, часто для составов, содержащих в себе порошки металлов, ограничиваются определением содержания активного металла в составе до и после испытания.

Вследствие того что вес порошков металлов при окислении за счет взаимодействия их с водой увеличивается, состав, подвергшийся действию влаги, после высушивания обычно не возвращается к своему первоначальному весу. Поэтому для многих осветительных и сходных с ними составов предварительное суждение о степени их химической стойкости можно получить, не производя химического



Фиг. 14. Изменение состава в весе при испытании его при повышенной влажности и последующем высушивании.

анализа, а зная только увеличение в весе (остаточный привес) состава после испытания (фиг. 14).

Давление, развиваемое газообразными продуктами реакции разложения увлажненного состава, измеряется сравнительно редко; этот метод контроля химической стойкости состава до сего времени не считается надежным вследствие того, что водород, выделяющийся при разложении многих составов, может частично расходоваться на восстановление окислителей (нитратов и др.).

§ 3. Понижение эффективности составов при хранении и допустимые сроки хранения составов

Увлажнение составов приводит обычно к снижению специального эффекта. Влажные составы горят медленнее, при горении развивают более низкую температуру, излучают меньшее количество света. Снижение «активности» металлов вследствие процессов разложения, протекающих в осветительных, трассирующих и других составах, приводит к таким же результатам. В некоторых случаях

увлажненный или разложившийся состав вообще не воспламеняется при попытке привести его в действие.

Снижение эффективности действия осветительного состава в зависимости от снижения активности имеющегося в составе порошка металла можно иллюстрировать следующими данными (табл. 43).

Таблица 43

Эффективность действия состава: 64% нитрата бария, 24% магния, 12% идитола

Активность порошка металла в %	При сжигании состава получаются показатели	
	сила света в свечах	время горения в секундах
95	56 000	5,6
88	35 000	6,4

Поэтому для пиротехнических составов и изделий приходится устанавливать максимально допустимые сроки хранения, в течение которых они должны быть использованы. Эти сроки, в зависимости от рецепта состава и степени герметичности изделия, могут изменяться от одного-двух лет до нескольких десятков лет.

Нормальным сроком хранения состава в изделиях считается 10 лет и более.

К наиболее стойким составам, для которых возможны самые длительные сроки хранения, следует отнести составы сигнальных огней, не содержащих порошка металла. Из осветительных, а также зажигательных составов наиболее химически стойкими являются составы, содержащие в качестве основного горючего только алюминий, а в качестве окислителя — нитрат бария.

Добавление магния в такие составы сильно снижает их химическую стойкость и уменьшает возможный срок их хранения. Так как составы в порошкообразном состоянии при прочих равных условиях более подвержены действию влаги, чем спрессованные, то возможные сроки хранения для фотосмесей приходится принимать несколько меньшими, чем для других видов пиротехнических составов.

При полной герметичности изделия допустимые сроки хранения составов могут быть в большинстве случаев весьма значительными и исчисляться десятками лет.

В отдельных случаях по истечении допущенных сроков хранения пиротехнические изделия могут подвергаться испытаниям на эффективность действия и на химическую стойкость состава. При удовлетворительных результатах испытаний срок хранения изделий может быть продлен еще на известный промежуток времени.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эванс Ю. Р., Коррозия, пассивность и защита металлов, ГНТИ, М., 1941.
2. Тимонов М. А., Защита магниевых сплавов от коррозии, статья в сборнике «Литые магниевых сплавов», Оборонгиз, М., 1952, стр. 239—253.
3. Некрасов Б. В., Курс общей химии, ГНТИ, М.—Л., 1952.
4. Ордынский А., Пиротехнические заметки, Артиллерийский журнал, 1888, № 6, стр. 619, № 7, стр. 721.
5. Лангханс А., Осветительные составы, статья в сборнике «Пиротехника», изд. ГАУ РККА, М., 1933.
6. Faber H., Military Pyrotechnics. Washington, 1919.
7. Gmelin's L., Handbuch der anorgan. Chemie, Berlin, 1931, № 35. Aluminium, Teil A, № 27, Magnesium, Teil A.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

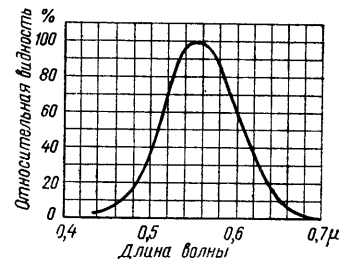
Глава XIII

ОСВЕТИТЕЛЬНЫЕ СОСТАВЫ¹

§ 1. Специальные требования, предъявляемые к осветительным составам

Кроме общих требований, указанных в первой части настоящей книги, осветительные составы должны удовлетворять следующим двум специальным требованиям.

1. При сгорании весовой единицы осветительного состава должно выделяться максимальное количество световой энергии (измеряемой в люмен-секундах). Излучаемый свет должен обеспечить наблюдателю, кроме достаточной четкости наблюдения, еще и правильное различение цветов. Поэтому излучение осветительного состава не может быть монохроматическим, — оно должно содержать световую энергию всех частей спектра. Идеальным случаем явилось бы распределение интенсивности излучения по спектру, близкое к солнечному излучению, к которому привык и приспособился человеческий глаз. Чувствительность человеческого глаза к свету с различной длиной волны показана на фиг. 15.



Фиг. 15. Зависимость относительной видимости от длины волны.

2. Линейная скорость горения спрессованных осветительных составов должна составлять единицы миллиметров в секунду.

Для крупных осветительных изделий (факелы осветительных бомб и снарядов), где требуется достаточно большое общее время горения, пользуются обычно осветительными составами, имеющими

¹ Необходимые сведения по светотехнике можно найти в книгах: Б. Ф. Федоров, Общий курс светотехники, М., 1944; М. М. Епанешников и М. В. Соколов, Электрическое освещение, М.—Л., 1950.

скорость горения в уплотненном состоянии не более 1—2 мм/сек; для мелких же осветительных изделий (осветительные звездки для пистолетных патронов и винтовочных гранат) употребляются составы, имеющие в запрессованном состоянии скорость горения 5—10 мм/сек.

Для выполнения первого требования необходимо подобрать компоненты осветительного состава таким образом, чтобы состав при своем сгорании выделял максимальное количество тепла.

В первой части книги было указано, что количество тепла, выделяющееся при сгорании 1 г осветительных составов, колеблется в пределах 1,2—2,0 ккал. Практикой доказано, что достаточно большое количество световой энергии получается только при сгорании составов, выделяющих не менее 1,5 ккал/г. Эта цифра в дальнейшем будет служить одним из критериев для проверки правильности подбора тех или иных компонентов осветительного состава.

Световой коэффициент полезного действия осветительных составов является функцией количества тепловой энергии, преобразуемой в пламени в световую.

Числовое значение светового к. п. д., получаемого при горении осветительных составов, определяется многими факторами: излучательной способностью продуктов горения, спектральным составом излучения, размерами и оптическими свойствами пламени, скоростью горения составов и др.

Для получения наибольших значений светового к. п. д. следует путем подбора соответствующего рецепта состава и конструкции изделия стремиться к тому, чтобы образующееся при горении составов пламя имело максимальную температуру, содержало в себе достаточное количество твердых или жидких частичек, хорошо излучающих свет в накалинном состоянии, имело наибольшую поверхность излучения.

К увеличению поверхности пламени следует стремиться по той причине, что количество световой энергии, излучаемой пламенем в единицу времени, зависит только от средней яркости пламени в стильбах и от поверхности излучения в см²

$$F (\text{лм}) = \text{ПВ (стильб)} \cdot S (\text{см}^2)^1.$$

В связи с тем, что при дальнейшем изложении все время будут употребляться светотехнические термины, ниже приводятся определения основных светотехнических единиц: свеча, люмен, люкс, стильб.

1. Основной светотехнической единицей является условная единица — новая свеча (св.), равная $1/60$ силы света, получаемой с

¹ Указанная зависимость справедлива лишь в первом приближении, так как свечение пламени является не плоскостным, а объемным; но во многих случаях при достаточно больших размерах пламени и при большом коэффициенте поглощения собственного излучения пламени осветительных составов следует считать источниками не объемного, а поверхностного излучения, так как значительная часть излучения внутренних зон пламени поглощается внешними слоями пламени.

1 см² поверхности черного тела в направлении нормали при температуре затвердевания платины (2046,6° абс.).

2. Единицей светового потока является люмен (лм) — поток, излучаемый светом силой в 1 свечу внутри телесного угла в 1 стерadian.

Источник, обладающий в любом направлении силой света в 1 свечу, излучает световой поток

$$4\text{П} = 4\text{П лм} = 12,5 \text{ лм}.$$

3. В качестве единицы освещенности применяется люкс (лк) — освещенность, создаваемая световым потоком в 1 люмен, равномерно распределенным на площади в 1 м².

4. За единицу яркости берется стильб (сб) — яркость равномерной светящейся поверхности в направлении нормали, испускающей в том же направлении свет силой в 1 свечу с 1 см².

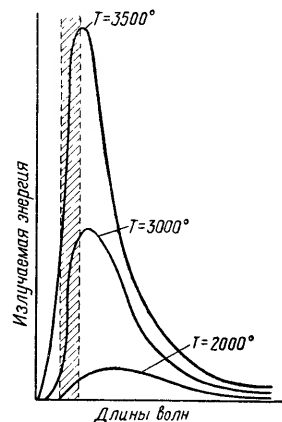
§ 2. Термическое и люминесцентное излучение

Температурным, или термическим, излучением называется излучение, причиной которого является колебательное движение молекул твердых или жидких тел, нагретых до высоких температур (500° С и выше).

Наличие в пламени осветительного состава накалившихся твердых и жидких частичек безусловно необходимо, так как накалившиеся пары и газы (без которых вообще не может быть пламени) сами по себе излучают сравнительно малое количество световой энергии. Термическое излучение твердых и жидких частичек, присутствующих в пламени, в основном подчиняется законам излучения абсолютно черного тела. Энергия, излучаемая пламенем, быстро увеличивается с повышением его температуры.

В табл. 44 показана зависимость яркости и светотдачи абсолютно черного тела от температуры.¹ Спектральное распределение энергии а. ч. т. при различных температурах показано на фиг. 16. Видимая часть спектра от 400 до 760 мμ, заштрихована.

Осветительные составы, имеющие температуру пламени ниже 2000° С, вообще применять нецелесообразно, так как количество вы-



Фиг. 16. Кривые излучения абсолютно черного тела при различных температурах.

¹ Законы излучения абсолютно черного тела см. в гл. VIII, § 2.

Таблица 44

Яркость и световая отдача абсолютно черного тела при различных температурах

Температура в ° абс.	Яркость в св	Световая отдача лм/вт	Температура в ° абс.	Яркость в св	Световая отдача лм/вт
1600	2	0,2	2800	1552	13,9
2000	44	1,5	3000	2872	19,2
2200	136	3,2	3500	9432	34,7
2300	223	4,4	4000	$2,34 \cdot 10^4$	50,3
2400	350	6,6	5000	$8,41 \cdot 10^4$	74
2600	779	9,4	6000	$1,98 \cdot 10^5$	84

деляемой ими при горении световой энергии весьма мало (абсолютно черное тело имеет при этой температуре световой к. п. д. всего только 0,7 %).

Тела, которые при нагревании дают спектральную кривую распределения энергии излучения, аналогичную кривой абсолютно черного тела, имеющего ту же температуру, но только с меньшими ординатами, называются серыми излучателями. К числу таких излучателей относятся углерод и некоторые черные окислы. Суммарная излучательная способность графита при температуре 100—1500° составляет 52% от излучения абсолютно черного тела, нагретого до той же температуры.

Спектр излучения таких белых окислов, как MgO или Al_2O_3 , излучение которых используется в осветительных составах, является непрерывным, как и спектр абсолютно черного тела; излучаемая энергия также быстро возрастает с повышением температуры. Излучательная способность белых окислов как монохроматическая, так и суммарная меньше, чем абсолютно черного тела.

Некоторые данные по излучательной способности окислов при высоких температурах, полученные Либманом¹, приведены в табл. 45.

Окислы магния и алюминия при высокой температуре особенно интенсивно излучают в области коротких волн, где их излучение становится в некоторых случаях почти равным излучению абсолютно черного тела.

Кроме термического излучения, в пламени осветительных составов, повидимому, наблюдается в некоторых случаях и излучение люминесцентное.

Отсутствие или наличие люминесцентного излучения в пламени пиротехнических составов может быть установлено в соответствии с критерием Вавилова-Видемана, который четко отделяет люминес-

¹ Z. für Physik, т. 63, кн. 5 и 6, стр. 404, 1930. См. также Н. Ф. Жиров, Свечение пиротехнического пламени, Оборонгиз, 1939.

Таблица 45

Наименование окисла	Формула	Температура в ° абс.	Излучательная способность окислов в % от излучательной способности а. ч. т.						
			Длина волны в $m\mu$						
			750	700	650	600	550	500	450
Окись алюминия	Al_2O_3	1600	24	25	31	40	53	81	90
Окись алюминия	Al_2O_3	1900	31	33	38	50	65	89	99
Окись магния	MgO	1500	—	23	—	35	45	65	—
Окись магния	MgO	1900	37	41	—	53	61	65	83
Двуокись тория	ThO_2	2000	—	47	—	48	49	49	50
Окись бериллия	BeO	1700	06	08	—	19	30	45	—
Окись хрома	Cr_2O_3	1500	—	78	—	78	64	43	—

ценцию от других процессов радиации, рассматривая люминесценцию как избыток над температурным излучением тела в том случае, когда это избыточное излучение обладает конечной длительностью, значительно превышающей период световых колебаний.

Причиной возникновения люминесцентного излучения следует считать изменение энергетических уровней (уменьшение запаса энергии) электронов в возбужденных атомах или молекулах.

Наличие в спектрах излучения пламен осветительных составов отдельных линий и полос нельзя считать безусловным доказательством наличия люминесцентного излучения, так как в данном случае линии и полосы обязаны своим происхождением температурному возбуждению атомов и молекул.

Явления люминесценции в пламени осветительных составов еще весьма мало изучены, и влияние многих «пламенных» добавок на световые показатели и характер излучения пламени остается еще в значительной мере невыясненным.

§ 3. Световые характеристики осветительных составов

При испытаниях осветительных звездок или факелов находят экспериментальным путем следующие величины:

- 1) вес сжигаемого состава в граммах m ;
- 2) диаметр и высоту сжигаемой звездки или факела d и h ;
- 3) среднюю силу света в свечах I ;
- 4) время горения звездки или факела в секундах t ;
- 5) иногда путем фотографирования фиксируется форма пламени и по снимку вычисляют поверхность пламени в $см^2$.

Следует заметить, что ни сила света, ни время горения не могут служить характеристиками для осветительных составов; эти величины показывают только качество изделий (факелов, звездок), изготовленных из осветительных составов.

Светотехническими характеристиками, относящимися непосредственно к осветительным составам, являются:

- 1) удельная светосумма L_0 (св-с/г);
- 2) световая отдача C (лм/вт);
- 3) световой к. п. д. K (в %);
- 4) яркость пламени B (в сд);
- 5) линейная скорость горения u мм/сек при неперменном указании плотности спрессованного состава d_0 .

Практически наиболее важными характеристиками являются удельная светосумма и линейная скорость горения.

Удельная светосумма L_0 . Количество световой энергии, выделяющейся при сгорании 1 г осветительного состава, конечно, правильнее выражать в размерности $\frac{\text{люмен-секунда}}{\text{грамм}}$ или сокращенно

$\frac{\text{лм-с}}{\text{г}}$, но, учитывая, что при испытании осветительных изделий находится не световой поток, а сила света в свечах, под удельной светосуммой понимают количество св-с, получаемое от 1 г сгоревшего состава

$$L_0 = \frac{H}{m} \text{ св-с/г.}$$

Пример 1. Вычислить значение удельной светосуммы для осветительного состава, если спрессованная из него звездка весом 50 г горит в течение 9 сек., разная при этом сила света, равную 100 000 свечей

$$L_0 = \frac{100\,000 \cdot 9}{50} = 18\,000 \text{ св-с/г.}$$

Для перехода от люмена к свечам и обратно пользуются формулой

$$F \text{ лм} = 4 \pi I \text{ (св.)}$$

Световая отдача. Под световой отдачей C подразумевают отношение световой энергии L к общей энергии Q , затрачиваемой для получения данного количества света:

$$C = \frac{L}{Q} \text{ лм/вт.}$$

Из полученных экспериментальных данных о силе света состава световую отдачу вычисляют по формуле

$$C = \frac{H}{m} \frac{4\pi}{q \cdot 4,18 \cdot 1000} = \frac{H \cdot 3,003}{m \cdot q \cdot 1000} \text{ лм-с/дж или лм/вт,}$$

где q — количество тепла в ккал, выделяемое 1 г осветительного состава при сгорании;

4,18 — коэффициент перехода от малых калорий к джоулям.

Пример 2. Вычислить световую отдачу для осветительного состава, если его удельная световая энергия $L_0 = 18\,000 \text{ св-с/г}$, а тепловой эффект реакции сгорания $q = 1,65 \text{ ккал/г}$.

Решение:

$$C = \frac{18\,000 \times 3,003}{1,65 \cdot 1000} = 32,7 \text{ лм/вт.}$$

Световой к. п. д. Световым коэффициентом полезного действия называется отношение световой отдачи данного источника света к максимальной световой отдаче, получающейся при 100%-ном переходе всей энергии в световую; для монохроматического света с длиной волны 555 м, последняя величина равна 621 лм/вт, откуда

$$K = \frac{C \cdot 100}{621}.$$

Для источников света со сложным составом излучения вычисление светового к. п. д. по такой формуле не представляется возможным. В этом случае необходимо принимать во внимание кривую относительной видности человеческого глаза (см. фиг. 15). Как указывает Н. Ф. Жиров¹, вычисление светового к. п. д. для белых пламен с известным приближением можно производить по формуле

$$K = \frac{C \cdot 100}{248}.$$

Средняя яркость пламени выражается в стильбах. Она вычисляется путем деления значения силы света I в свечах на поверхность пламени S в см², подсчитанную по фотографическому снимку²

$$B = \frac{I}{S} \text{ св/см}^2.$$

Линейная скорость горения выражается в мм/сек. Вычисляется путем деления высоты сжигаемой звездки или факела h в мм на время горения состава t в сек.

$$u = \frac{h}{t} \text{ мм/сек.}$$

Линейная скорость горения состава не является постоянной величиной, но зависит от плотности состава d_0 , поэтому величину u всегда сопровождают примечанием: «при такой-то плотности состава».

Для возможности сравнения в дальнейшем светотехнических показателей пиротехнических и электрических источников света в табл. 46 приведены некоторые характеристики последних.

Как видно из таблицы, наилучшую световую отдачу имеют газосветные лампы, дающие люминесцентное излучение.

¹ Н. Ф. Жиров, Свечение пиротехнического пламени, Оборонгиз, М., стр. 36—37, 1939.

² Это вычисление является очень приближенным, так как точно определить истинную поверхность пламени невозможно; пламя не имеет правильной геометрической формы и размеры его во время горения меняются.

Таблица 46¹

№ по пор.	Тип лампы	Источник света	Температура в ° абс.	Световая отдача лм/вт	Яркость в св
1	Накаливания	Лампы накаливания газополные 1000 вт	2990	20	1220
2	Накаливания	Лампы накаливания газополные специального назначения 250 вт	3350	26	—
3	Дуговые	Угольная дуга	4200	12	70 000
4	Дуговые	Дуга с интенсивными углями	5000	35	120 000
5	Газосветные	Натриевые лампы завода „Светотехник“	—	50	малая
6	Газосветные	Ртутная лампа высокого давления тип HgQ 500	—	42	—

§ 4. Составление двойных смесей для осветительных составов

Основой каждого осветительного состава служит двойная смесь: горючее — окислитель.

Суммарное количество других компонентов в осветительном составе редко превышает 10—15% и поэтому качества состава в основном определяются выбором двойной смеси: горючее — окислитель.

Для такой двойной смеси горючего и окислителя необходимо установить еще наивыгоднейшие количественные соотношения между ними.

1. Выбор горючего. При рассмотрении различных горючих принимается во внимание их теплотворная способность (количество тепла, выделяющееся при сгорании), а также другие физико-химические свойства как самого горючего, так и продуктов его окисления.

В качестве горючих для осветительного состава выбирают элементы, для которых теплота образования 1 г окисла Q_2 составляет не менее 2,0 ккал.

Из табл. 5 главы III видно, что к числу таких горючих относятся следующие элементы:

Be, Al, B, Li, H, Mg, Ca, Si, Ti, V, P, C и Zr.

¹ Данные табл. 46 заимствованы из книги Б. Ф. Федорова, Общий курс светотехники, 1944.

При выборе горючего следует принимать во внимание, что основная или, во всяком случае, значительная часть продуктов реакции горения компонентов пиротехнического состава должна плавиться при весьма высокой температуре и не испаряться при температуре реакции горения, чтобы в пламени находилось значительное количество твердых и жидких частиц.

Поэтому необходимо выбирать для осветительных составов такое горючее, продукты горения которого представляли бы собой высокоплавящиеся и труднолетучие вещества.

Водород, углерод и фосфор не удовлетворяют этому требованию¹ и потому не могут быть применены в качестве основных горючих в осветительных составах. Следует заметить, что температура, развивающаяся при горении фосфора на воздухе, не превышает 1500° С.

Все источники света, основанные на использовании реакции горения органических веществ, имеют очень малую световую отдачу (не более 1 лм/вт)². Элементарный углерод при сгорании в атмосфере кислорода дает световую отдачу всего 1,9 лм/вт.

На практике едва ли могут быть использованы в качестве горючих в осветительных составах бериллий, ванадий и цирконий. По количеству энергии, выделяющейся при сгорании этих трех металлов, представляет интерес один бериллий.

Данные о количествах тепла, выделяющегося при горении некоторых составов, где в качестве горючих взяты указанные металлы, а в качестве окислителя нитрат бария, приведены в табл. 47.

Таблица 47

№ по пор.	Рецепт состава в %		Тепловой эффект в ккал/г
	горючего	нитрата бария	
1	Бериллия — 15	85	1,94
2	Циркония — 46	54	1,12
3	Ванадия — 28	72	0,94
4	Магния — 32	68	1,66

Ожидать выделения большого количества световой энергии при горении составов 2 или 3 можно было бы только в том случае, если бы световая отдача для циркония или ванадия оказалась значительно выше, чем для магния. Но опыт показывает, что световая отдача циркония даже при создании наиболее благоприятных условий для его сгорания получается лишь немного большей, чем для магния. Так, Ван-Лимпт указывает, что световая отдача циркония при сжигании его в атмосфере кислорода составляет 36 лм/вт, в то

¹ Данные о температуре плавления и кипения окислов см. гл. III, табл. 7.

² Н. Ф. Жиров, Свечение пиротехнического пламени, 1939, стр. 68.

время как световая отдача магния при сжигании его в тех же условиях получается равной 28 лм/вт.

Опыты, поставленные И. В. Быстрым по фотометрированию осветительных составов с цирконием, показали, что удельная световая энергия для этих составов получается даже еще меньшей, чем это можно было бы предполагать¹.

Ванадий и бериллий в качестве горючих в осветительных составах до сего времени не испытывались.

Остающиеся шесть элементов: Al, Mg, Ca, B, Si и Ti являются, следовательно, наиболее подходящими для применения их в качестве горючих в осветительных составах.

Некоторые характеристики этих элементов приведены в табл. 48.

Таблица 48

Рецепты двойных смесей в %		Тепловой эффект в ккал/г	Светоотдача в лм/вт при сжигании элемента в кислороде
горючего	нитрата бария		
Алюминия — 26	74	1,57	26
Магния — 32	68	1,65	28
Кальция — 43	57	1,44	—
Бора — 12	88	1,37	—
Кремния — 21	79	1,28	—
Титана — 31	69	1,18	25

Как видно из таблицы, наибольшее количество тепла получает при сгорании двойных смесей нитрата бария с магнием и алюминием. Окислы этих металлов обладают, кроме того, хорошей излучательной способностью. Все это вместе взятое является достаточным основанием для применения в качестве горючих в осветительных составах, главным образом, алюминия или магния, а также их сплавов или смесей.

Применение кальция или его сплавов в осветительных составах ввиду их большой коррозионной способности не представляется возможным.

Применение в качестве горючих любых сплавов, содержащих значительное количество бора или кремния, по всей вероятности, не даст возможности получить осветительные составы с достаточно хорошими световыми показателями. Такие сплавы могут вызвать только замедление горения осветительных составов, что в некоторых случаях является необходимым.

¹ Для состава 51% нитрата бария, 49% циркония, И. В. Быстров (Краткий курс пиротехники, 1940, стр. 69 и 72) указывает $C=20$ лм/вт, что соответствует удельной светосумме $L_0=7\cdot400$ св-с/г.

Световая отдача титана при сгорании его в кислороде получается несколько меньшей, чем для магния и алюминия, испытанных в тех же условиях (см. табл. 48). Количество тепла, выделяющееся при сгорании титана, также меньше, чем при сгорании магния или алюминия. Поэтому нет оснований ожидать хороших световых показателей от осветительных составов, изготовленных с применением металлического титана или его сплавов.

2. Выбор окислителя. Для того чтобы получить высококалорийный осветительный состав, следует выбирать для него окислитель, требующий минимального количества тепла на свое разложение.

В табл. 49 показано количество тепла, требующееся для разложения различных бариевых солей и тепловой эффект сгорания смеси магниевого порошка с этими солями.

Смеси, содержащие хлораты, обычно получают весьма чувствительными к механическим воздействиям. Поэтому, несмотря на то, что изготовленные на этих окислителях составы выделяют при своем сгорании наибольшее количество тепла, они все же практически не применяются в осветительных составах.

Наиболее часто в качестве окислителей для осветительных составов применяются нитраты.

Таблица 49

Термохимические характеристики двойных смесей

Окислитель	Количество затрачиваемого тепла на выделение из окислителя 1 г кислорода в ккал	% магния в смеси	Уравнение реакции горения смеси	Тепловой эффект в ккал/г
Ba(ClO ₄) ₂	—0,04	37	Ba(ClO ₄) ₂ + 8Mg = BaCl ₂ + 8MgO	2,2
Ba(ClO ₃) ₂ · H ₂ O	+0,3	31	Ba(ClO ₃) ₂ · H ₂ O + 6Mg = BaCl ₂ + 6MgO + H ₂ O	1,9
Ba(NO ₃) ₂	—1,2	32	Ba(NO ₃) ₂ + 5Mg = BaO + 5MgO + N ₂	1,7
Ba(NO ₂) ₂	—1,1	29	Ba(NO ₂) ₂ + 3Mg = BaO + 3MgO + N ₂	1,0
BaSO ₄	—3,7	23	BaSO ₄ + 4Mg = BaS + 4MgO	1,2
BaO ₂	—0,7	13	BaO ₂ + Mg = BaO + MgO	0,7
BaCO ₃	—4,8	20	BaCO ₃ + 2Mg = BaO + 2MgO + C	0,6

Изготовленные в стехиометрических соотношениях смеси нитратов с магнием или алюминием выделяют при своем сгорании от 1,5 до 2,0 ккал на 1 г состава.

Из нитратов в осветительных составах чаще других применяют нитрат бария, большим преимуществом которого перед другими нитратами является его негигроскопичность, и нитрат натрия —

соль гигроскопичная, но имеющая то преимущество, что при введении ее в состав в пламени возникает интенсивное излучение в желтой части спектра.

Смеси горючих с нитритами или сульфатами дают при сгорании меньшее количество теплоты, чем смеси с нитратами тех же металлов; кроме того, нитриты щелочных металлов крайне гигроскопичны. Поэтому применение их, а также перекисей и карбонатов в качестве окислителей в осветительных составах вообще не представляется целесообразным.

В качестве общего правила при выборе окислителей для осветительных составов можно указать, что при прочих равных условиях следует стремиться применять в качестве окислителей соли металлов, имеющих малый атомный вес, так как эти соли содержат большое количество кислорода, а изготовленные с их участием составы выделяют при сгорании большое количество теплоты.

Нежелательность применения в качестве окислителей солей тяжелых металлов (например, $Pb(NO_3)_2$ и др.) уже была указана. Следует также указать, что применение калиевых солей в качестве окислителей в осветительных составах является нежелательным ввиду невысоких световых показателей таких составов (см. табл. 50).

Введение в осветительные составы натриевых солей, наоборот, повышает световые показатели составов. Такой окислитель, как нитрат натрия, мог бы быть признан одним из лучших, если бы он не был так гигроскопичен.

Таблица 50

Световые показатели двойных смесей с различными окислителями
(диаметр звездок 24 мм, оболочка картонная)

Состав двойной смеси в %	Плотность смеси в г/см ³	Коэффициент уплотнения	Линейная скорость горения в мм/сек	Удельная светосумма в св-с/г
$Ba(NO_3)_2 - 60, Mg - 40$	1,94	0,80	8,0	13 000
$NaNO_3 - 60, Mg - 40$	1,71	0,85	11,0	15 200
$KNO_3 - 60, Mg - 40$	1,69	0,87	8,7	10 600
$NH_4NO_3 - 60, Mg - 40$	1,72	0,99	1,8	5 600
$Ba(NO_3)_2 - 60, Al - 40$	2,70	0,90	4,9	15 600
$NaNO_3 - 60, Al - 40$	2,17	0,89	2,6	15 300
$KNO_3 - 60, Al - 40$	2,18	0,94	0,8	1 300
$NH_4NO_3 - 60, Al - 40$	2,02	1,00	1,6	800

Значения удельной светосуммы составов, окислителями в которых являются бариевые и стронциевые соли, близки друг к другу и могут быть признаны достаточно высокими. Соли бария придают

пламени осветительного состава слегка зеленоватый оттенок; соли стронция сообщают пламени бледнорозовую окраску.

Нитрат стронция редко применяется в качестве окислителя в осветительных составах вследствие того, что соль эта гигроскопична и производится в меньшем количестве, чем нитрат бария.

3. Установление количественного соотношения между окислителем и горючим в двойной смеси.

Окислитель и горючие в двойных смесях для осветительных составов берут или в стехиометрических соотношениях или же дают некоторый избыток горючего с таким расчетом, чтобы он мог сгореть за счет кислорода воздуха.

Так, например, содержание магния или сплава АМ в двойных смесях для осветительных составов может достигать в некоторых случаях 50—60 %¹.

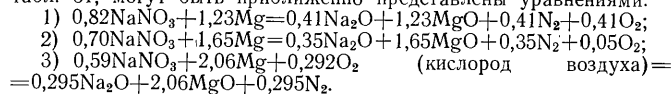
Однако не всегда представляется возможным употреблять двойные смеси с большим содержанием в них металлических порошков, так как скорость горения осветительных составов значительно возрастает с увеличением содержания в них металлического горючегс.

Световые характеристики некоторых двойных смесей с магниевым порошком приведены в табл. 51 (сжигание производилось в картонных оболочках диаметром 24 мм).

Таблица 51

№ по пор.	Состав в %		Плотность г/см ³	Линейная скорость горения и в мм/сек	Удельная светосумма св-с/г	Тепловой эффект в ккал/г	Светоотдача С в лм/вт
	нитрат натрия	магний					
1	70	30	1,9	4,7	9 800	1,3	22,6
2	60	40	1,7	11,0	15 200	2,0	25,0
3	50	50	1,7	14,3	20 000	2,6	23,0

Реакции горения смесей, характеристики которых помещены в табл. 51, могут быть приближенно представлены уравнениями:



Средняя яркость пламени при горении смеси 3 составляет по нашим подсчетам около 600 св.

Светоотдача пиротехнических составов, выраженная в лм/вт, того же порядка, как для электрических ламп накаливания (ср. табл. 51 и 46).

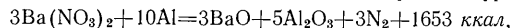
¹ А. Schladt (американский патент 2035509, 1936) рекомендует состав: 36—40% нитрата бария, 6—8% нитрата стронция, 50—54% магния, 2—4% парафина.

В табл. 52 приводятся данные, показывающие зависимость светотехнических показателей двойных смесей от содержания в них алюминия. Сжигались 24-мм факелы в картонных оболочках.

Т а б л и ц а 52

№ состава по пор.	Состав в %		Плотность в г/см ³	Линейная скорость горения и в мм/сек	Сила света I в тыс. св.	Удельная светосумма L ₀ св-с/г
	нитрат бария	алюминиевая пудра				
1	74	26	2,7	3,0	51	13 800
2	64	36	2,7	5,0	86	14 500
3	61	39	2,6	5,5	87	13 300
4	55	45	2,6	6,6	82	10 700
5	49	51	2,6	5,9	60	8 600

Реакция горения состава 1 может быть выражена уравнением



что соответствует 1,6 ккал/г.

Световая отдача состава 1 равна 27 лм/вт.

Составы 2—5 содержат избыток горючего, который частично сгорает за счет кислорода воздуха, а частично образует нитрид AlN. Как видно из табл. 52, скорость горения увеличивается с увеличением содержания алюминия в составе, но только до определенного предела (45%); лучшими световыми показателями обладают составы с умеренной перегрузкой состава горючим (содержание алюминия 36—39%).

§ 5. Многокомпонентные осветительные составы

Как уже было сказано ранее, основными показателями осветительного состава являются удельная светосумма и линейная скорость горения.

Реальный рецепт осветительного состава создают, исходя из заданной линейной скорости горения, стремясь при этом получить для состава значение удельной светосуммы не меньше чем 20—25 тыс. св-с/г. К описанным выше двойным смесям окислитель порошок металла с целью замедления процесса горения состава, придания ему прочности в спрессованном виде и увеличения его химической стойкости добавляют различные органические вещества: цементаторы, минеральные масла, олифу, парафин, стеарин и др.

Примером трехкомпонентного быстрогорящего осветительного состава может служить рецепт:

Нитрата бария	66%
Магния	30%
Идиола или шеллака	4%

Обычно построенные таким образом многокомпонентные составы имеют значительно меньшую линейную скорость горения, чем соответствующие двойные смеси, но и значительно меньшую силу света.

Удельная светосумма составов с магниевым порошком снижается от введения органических цементаторов гораздо меньше, чем это наблюдается для составов, содержащих в качестве горючего алюминиевую пудру или алюминиевый порошок.

Составы с алюминием при введении в них цементатора или при употреблении грубо измельченного алюминия часто при горении сильно искрят.

Явление искрения заключается в том, что частицы несгоревшего металла и раскаленные шлаки выбрасываются из пламени образующимися при горении состава газами. При внимательном наблюдении через синие очки можно заметить, что раскаленные частицы металла имеют большую яркость и по окраске своей сильно отличаются от темноокрасных частиц несгоревшего шлака.

Выбрасывание из пламени несгоревших частиц металла называется «форсовым» искрением в отличие от другого вида искрения — шлакового искрения.

Понижение световых характеристик составов с алюминием при введении в них органических цементаторов вероятнее всего объясняется тем, что при наличии «форсового» искрения не происходит полного сгорания металла, вследствие чего значительно понижается температура горения состава.

Кроме того, кислородный баланс осветительных составов при введении в них значительного количества цементатора обычно становится резко отрицательным.

Учитывая все сказанное выше, надо полагать, что введение в осветительные составы органических цементаторов и сходных с ними по свойствам органических веществ в количестве, превышающем 5—6%, в большинстве случаев представляется мало целесообразным. Тем более это следует иметь в виду, что давно известны и другие способы замедления горения составов, вполне приложимые, в частности, и к осветительным составам, а именно: 1) применение крупного помола металлических порошков; 2) добавление в составы серы — легкоплавкого и малоактивного вещества.

Окисление алюминия в осветительных составах, содержащих серу, происходит при горении частично и за счет серы, причем образуется сернистый алюминий Al₂S₃. Но сернистый алюминий является только промежуточным продуктом реакции, так как во внешней зоне пламени происходит его окисление кислородом воздуха. Температура плавления Al₂S₃ составляет 1100° С.

Реакция взаимодействия алюминия с серой:



легко протекает при высоких температурах, чем и можно объяснить, что осветительные составы, содержащие серу, при горении

сравнительно мало искрят даже в том случае, когда для их изготовления взят грубозернистый алюминий.

Введение серы в алюминиевые составы в количестве более 10% ведет к снижению световых показателей составов.

Как показала практика, добавление серы в смеси нитратов натрия или бария с алюминиевым порошком является вполне целесообразным.

Осветительный состав, применявшийся в первую мировую войну:

Нитрата бария	76%
Алюминевой пудры	10%
Алюминиевого порошка	8%
Серы	4%
Касторового масла	2%

при диаметре факела 10,5 см имел следующие показатели: плотность 2,3 г/см³, $u=1,7$ мм/сек, $L_0=11\,600$ св-с/г.

Для повышения световых показателей осветительных составов в них часто вводят несколько процентов так называемых «пламенных добавок».

Чаще других для этой цели употребляются негигроскопичные плохо растворимые натриевые соли, как, например, фтористый натрий, криолит и др.

Повышение световых показателей состава при введении в него подобных добавок редко превосходит 15—20%. На скорость горения осветительных составов эти добавки (введенные в состав в количестве нескольких процентов) большого влияния не оказывают.

В качестве примера осветительного состава, содержащего нитрат натрия, может быть приведен рецепт:

Нитрата натрия	48%
Магния	45%
Связующих веществ	7%

Звездки весом 36—38 г, изготовленные из этого состава, горят в течение 10 сек. и дают силу света около 120 тыс. св. Вычисленная на основании этих данных удельная светосумма получается равной

$$L_0 \approx 30\,000 \text{ св-с/г.}$$

С целью уменьшения пыления составов, содержащих тонкоизмельченные компоненты (например, алюминиевую пудру), в некоторых случаях добавляют к ним различные жирующие вещества. В качестве такой технологической добавки чаще других веществ применяются различные масла. Введение жирующих веществ способствует также увеличению стойкости составов при хранении.

Для защиты металлических порошков от коррозии в осветительные составы вводят иногда и такие вещества, как стеараты некоторых металлов.

§ 6. Измерение силы света (фотометрирование) осветительных изделий

В настоящее время силу света осветительных средств измеряют при помощи различных объективных фотоэлектрических приборов (люксметров). Фотоэлектрический люксметр состоит из двух основных частей: светоприемника, состоящего из одного или нескольких фотоэлементов, снабженных соответствующими светофильтрами, и электронизмерительного прибора для измерения фототоков.

При фотометрировании пиротехнических средств широкое применение нашли селеновые фотоэлементы.

Селеновый фотоэлемент (см. фиг. 17) представляет собой железную круглую пластину 1 толщиной 1—2 мм, диаметром 30—60 мм, на которую нанесен тонкий слой селена 2. На верхний слой селена путем катодного распыления нанесен полупрозрачный слой золота или платины 3, на который накладывается металлическое кольцо 4, служащее проводником. Между селеном и полупрозрачным слоем образуется запирающий или вентильный слой, не пропускающий электроны в направлении от полупрозрачного слоя через селен к железной пластинке. Обратному движению электронов (от железной пластинки через селен на полупрозрачный слой) запирающий слой не мешает.

Если на фотоэлемент падает свет со стороны полупрозрачного слоя, то он, достигая селена, освобождает электроны, которые могут двигаться лишь от селена к полупрозрачному слою; при этом последний заряжается отрицательно, а железная пластинка — положительно.

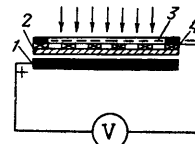
Замыкая кольцо 4 с железной пластинкой проводником тока — проводом, мы получаем в цепи электрический ток, сила которого сравнительно продолжительное время остается пропорциональной количеству падающего на фотоэлемент света.

Сила полученного тока определяется двумя основными характеристиками: 1) общей или интегральной чувствительностью и 2) спектральной чувствительностью фотоэлемента.

Интегральная чувствительность — это отношение силы тока, полученной в цепи фотоэлемента, к вызывающей его световой мощности. Для современных селеновых фотоэлементов она составляет 400—500 μ А/люмен при площади фотоэлемента ≈ 10 см².

Спектральная чувствительность — это чувствительность фотоэлемента к свету определенных длин волн.

Как видно из графика (фиг. 18), спектральная чувствительность селенового фотоэлемента (кривая 1) близка к кривой спектральной чувствительности среднего человеческого глаза (кривая 2).

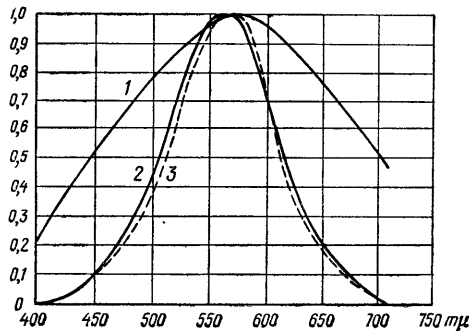


Фиг. 17. Схема устройства селенового фотоэлемента.

1—железная пластинка;
2—слой селена; 3—полупрозрачный золотой слой;
4—контактное металлическое кольцо.

Для *точного* приведения чувствительности фотоэлемента к чувствительности человеческого глаза (фиг. 18, кривая 3) пользуются желто-зелеными компенсационными светофильтрами. Компенсационные светофильтры подбираются индивидуально к каждому фотоэлементу с таким расчетом, чтобы значительное ослабление силы света приходилось на область длин волн 400—530 и 580—700 $m\mu$.

Для удобства пользования фотоэлемент со светофильтрами вставляется в оправу (фиг. 19), которая имеет оптический визир (1) для точной наводки фотоэлемента, контактные винты (2) для под-



Фиг. 18. Кривые спектральной чувствительности селенового фотоэлемента (1), человеческого глаза (2) и селенового фотоэлемента с компенсационным светофильтром (3).

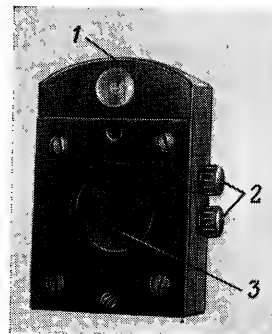
ключения проводов и резьбовое отверстие для установки фотоэлемента на штатив.

Электроизмерительные приборы, применяемые при фотометрировании, конструктивно оформляются или в виде стрелочного гальванометра или в виде шлейфного осциллографа. Основной частью осциллографов является шлейф или вибратор (фиг. 20). Как видно из фигуры, в магнитном поле постоянного магнита помещена петля шлейфа из тонкого проводника. К петле прикреплено небольшое зеркальце квадратной или круглой формы площадью около 1 mm^2 . При прохождении электротока от фотоэлемента по проводнику под действием пары сил от взаимодействия тока с магнитным полем петля вместе с зеркальцем поворачивается вокруг вертикальной оси. Если при этом зеркальце шлейфа освещается, то поворот отраженного луча будет показывать угол поворота зеркальца.

Схема установки для измерения силы света изображена на фиг. 21.

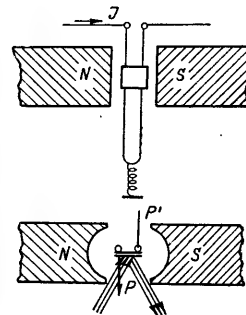
Луч света от осветителя 1 через диафрагму 2 падает на зеркальце шлейфа 3. Отраженный луч фокусируется линзой 4 и попа-

дает на движущуюся фотобумагу или фотопленку 5. При равномерном движении фотоматериала и при изменении величины фото-



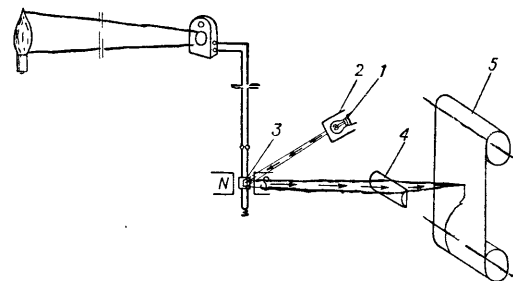
Фиг. 19. Селеновый фотоэлемент в оправе.

1 — визир; 2 — контактные винты; 3 — селеновый фотоэлемент.



Фиг. 20. Схема шлейфа осциллографа.

тока вследствие изменения освещенности фотоэлемента в процессе горения факела на фотоматериале записывается осциллограмма



Фиг. 21. Схема установки для измерения силы света.

1 — осветитель; 2 — диафрагма; 3 — шлейф; 4 — цилиндрическая линза; 5 — фотобумага.

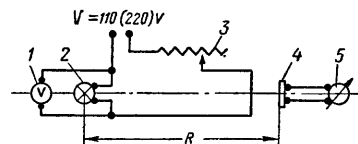
процесса горения. К электроизмерительным приборам, применяющимся для замера фототоков, предъявляются следующие требования:

а) высокая чувствительность — 5 микроампер на одно деление шкалы стрелочного прибора или на 1 мм ширины осциллографной бумаги;

б) минимальное внутреннее сопротивление (не более 10 ом); это обуславливается необходимостью сохранения пропорциональности между фототоком и освещенностью, что для селеновых фотоэлементов получается тем точнее, чем меньше сопротивление внешней цепи;

в) минимальный период затухающих колебаний — для стрелочных приборов 3—5 сек., для шлейфных осциллографов не менее 25 мкс;

г) наличие корректора для установки стрелки или «зайчика». Перед проведением фотометрирования пиротехнических средств производят калибрование фотоэлектрического люксметра, т. е.



Фиг. 22. Схема расположения приборов на фотометрической скамье.

1—вольтметр; 2—светоизмерительная лампа; 3—реостат; 4—фотоэлемент; 5—гальванометр или осциллограф.

ном помещении, стены и потолок которого выкрашены в черный матовый цвет, а самую скамью драпируют черным материалом (бархат, сукно, фланель).

Перед градуировкой светоизмерительную лампу и фотоэлемент выдерживают для стабилизации их показаний при средних условиях (первая по напряжению, а второй по освещенности) в течение 10—15 мин.

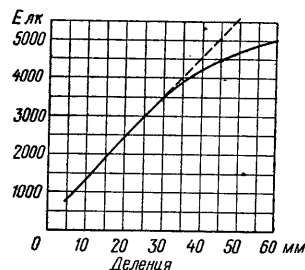
Следует при этом помнить, что освещенность на светочувствительном слое фотоэлемента не должна превышать 3000 лк. После выдержки светоизмерительной лампы и фотоэлемента производят запись показаний с гальванометра или запись отклонений на фотобумаге в осциллографе при нескольких освещенностях (6—10 точек), что достигается изменением расстояния между фотоэлементом и лампой.

По записям показаний и величине освещенности строят график градуировки (фиг. 23), которым и пользуются при расчете силы света пиротехнических средств. Иногда не строят графика, а определяют цену деления прибора в люксах, но это менее точно, так как при этом принимается средняя цена деления.

Фотометрирование пиротехнических средств проводят при их сжигании в специальных камерах или на открытом воздухе, в усло-

виях, наиболее близких к условиям их практического применения. При этом необходимо соблюдать следующие условия: а) дым не должен попадать в поле зрения фотоэлемента; б) не должно быть завихрений пламени; в) в поле зрения фотоэлемента должны попадать полностью весь факел и все пламя; г) скорость воздуха должна быть такой, если это специально не оговорено техническими условиями, чтобы весь дым удалялся из камеры полностью, но не происходило бы искажения формы пламени.

В зависимости от назначения того или иного пиротехнического изделия оно устанавливается соответствующим образом в потоке воздуха в камере (фиг. 24). Положение пиротехнических изделий при их фотометрировании не является безразличным, так как



Фиг. 23. График градуировки.

пиротехническое пламя, так же как и любой другой реальный источник света, в различных направлениях излучает различное количество света.¹

Во время сжигания пиротехнических изделий фиксируют не только силу света, но также время горения и характер горения (равномерность, пульсация) и т. д.

Перед началом фотометрирования производят расчет расстояния между фотоэлементом и изделием по формуле:

$$l = \sqrt{\frac{I}{a \cdot n}},$$

где l — расстояние в м;

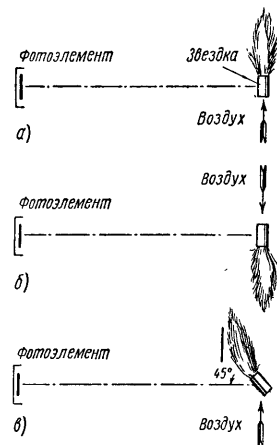
I — предполагаемая сила света в свечах;

¹ Подробнее о кривых светораспределения пиротехнических пламен см. И. В. Быстров, Краткий курс пиротехники, М., 1940, стр. 192—194.

а) дым не должен попадать в поле зрения фотоэлемента; б) не должно быть завихрений пламени; в) в поле зрения фотоэлемента должны попадать полностью весь факел и все пламя; г) скорость воздуха должна быть такой, если это специально не оговорено техническими условиями, чтобы весь дым удалялся из камеры полностью, но не происходило бы искажения формы пламени.

В зависимости от назначения того или иного пиротехнического изделия оно устанавливается соответствующим образом в потоке воздуха в камере (фиг. 24).

Положение пиротехнических изделий при их фотометрировании не является безразличным, так как



Фиг. 24. Расположение осветительных изделий при фотометрировании.

а — сжигание осветительных звездок, б — сжигание парашютных осветительных изделий, в — сжигание артиллерийских осветительных изделий.

- a — цена одного деления (гальванометра или осциллографа) в лк;
 n — желаемое отклонение стрелки гальванометра или высота осциллограммы.

При фотометрировании соблюдают следующий порядок операций:

- помещают изделие на место сжигания (как указано выше);
- устанавливают фотоэлемент на необходимом расстоянии и наводят его на изделие таким образом, чтобы пересечение нитей оптического визира приходилось на высоту пламени;
- проверяют действие люксметра, для чего освещают фотоэлемент и в это время наблюдают, отклоняется ли стрелка гальванометра или «зайчик» осциллографа в нужную сторону;
- включают вентилятор;
- поджигают изделие;
- засекают секундомером начало горения;
- записывают показание гальванометра и наблюдают за характером горения;
- засекают конец горения.

Отсчет показаний гальванометра ведется через каждые 3—5 сек.; через такие же промежутки времени производится и замер ординат осциллограммы (см. ниже).

Пользуясь законом, согласно которому освещенность обратно пропорциональна квадрату расстояния от источника света, мы получаем формулу

$$E = \frac{I}{R^2},$$

откуда

$$I = E R^2,$$

где E — освещенность в лк;

I — сила света в св.;

R — расстояние в м.

Средняя освещенность определяется как средняя величина от всех записанных отклонений гальванометра или всех ординат осциллограммы, умноженная на цену деления

$$E_{\text{ср}} = \frac{n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_i}{i} a,$$

где n — числовые значения отдельных показаний гальванометра или ординат осциллограммы;

i — общее число отсчетов;

a — цена деления.

Подставляя значение $E_{\text{ср}}$ в формулу закона освещенности, получаем среднюю силу света

$$I_{\text{ср}} = \frac{n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_i}{i} a R^2.$$

ЛИТЕРАТУРА

- Быстров И. В., Краткий курс пиротехники, Оборонгиз, М., 1940.
- Федоров Б. Ф., Общий курс светотехники. М.—Л., Госэнергоиздат, 1944, главы I—IV.
- Епашиников М. М., Соколов М. В., Электрическое освещение, Госэнергоиздат, М.—Л., 1950.
- Жиров Н. Ф., Свечение пиротехнического пламени, Оборонгиз, М., 1939.
- Лангханс А., Осветительные составы. Перевод в сборнике перев. статей «Пиротехника», Химтехиздат, М., 1933.
- Оптика в военном деле. Сборник статей под ред. С. И. Вавилова, т. I, главы 1, 5, 7—11, Изд. АН СССР, 1945.
- Ландсберг Г. С., Оптика, Госиздат техн.-теорет. литературы, М.—Л., 1940.
- Лукьянов М. Ю., Фотоэлементы, Изд. АН СССР, М., 1948.
- Бурьянов Б. П., Магнито-электрический осциллограф, Госэнергоиздат, М., 1952.
- Бельский И., Бесекерский В., Донской А., Общая электротехника, Госэнергоиздат, М.—Л., 1951.

Глава XIV

ФОТОСМЕСИ

§ 1. Назначение фотосмесей. Ночное воздушное фотографирование

Фотосмеси, или фотоосветительные составы, предназначаются для получения световых импульсов («вспышек») очень малой продолжительности, не превышающей обычно нескольких десятых долей секунды.

Фото вспышки применяются в бытовой фотографии в качестве искусственного источника света при фотографировании в ночное время в тех случаях, когда нет возможности воспользоваться достаточно мощными электрическими осветительными установками, фотолампами и т. п. В последние годы, особенно в годы Отечественной войны, фотосмеси, идущие для снаряжения фотоосветительных авиабомб, получили широкое применение в ночном воздушном фотографировании, которое в условиях современной войны служит одним из важнейших технических средств оснащения военно-воздушных сил армий многих стран.

Для осуществления ночного воздушного фотографирования необходимо наличие следующих элементов:

1. Источник света — бомба, снаряженная фотосмесью (фотобомба, ФОТАБ).

2. Ночной аэрофотоаппарат.

3. Фотоматериал для ночного воздушного фотографирования. Уже в фотосмесь, применяемый в бытовой наземной съемке ночью, предъявляется требование минимальной продолжительности вспышки для того, чтобы обеспечить получение четких снимков

движущихся объектов. В еще большей мере это требование относится к фотосмесиам, применяемым в ночном воздушном фотографировании.

Необходимость такого требования обуславливается тем, что самолет, несущий аэрофотоаппарат, перемещается с большой скоростью относительно фотографируемого участка земной поверхности. При экспонировании все точки изображения фотографируемого объекта вследствие перемещения аэрофотоаппарата в воздухе сдвигаются на некоторое расстояние. Сдвиг изображения при экспонировании является особенностью воздушного фотографирования, затрудняющей получение четкого снимка. При значительной величине сдвига изображение становится нерезким, аэроснимок трудно или совсем невозможно дешифровать.

При наземном фотографировании фотоаппарат в момент экспонирования находится в неподвижном положении; в таком же неподвижном положении в большинстве случаев находятся и объекты наземного фотографирования. Если же приходится на земле фотографировать движущиеся объекты, то скорость движения их, как правило, сравнительно невелика. Поэтому при фотографировании ночью с помощью фотовспышек пользуются обычно фотоаппаратом с постоянно открытым затвором. Продолжительность выдержки в этом случае определяется длительностью самой вспышки. Так как длительность свечения фотовспышек колеблется в пределах от сотых до нескольких десятых долей секунды, то снимки даже движущихся объектов обычно получаются достаточно четкими.

В ночном воздушном фотографировании вначале также пользовались аппаратами, не имеющими затвора, т. е. время экспонирования равнялось времени излучения вспышки.

Однако аэрофотоснимки, полученные таким путем, имели большой сдвиг изображения, вследствие относительно большого времени экспозиции и были непригодны для детального дешифрирования.

После многочисленных исследований эта трудность была преодолена применением ночного аэрофотоаппарата с затвором, автоматически действующим при помощи фотоэлектрического реле от вспышки фотобомбы.

Интенсивность излучения при взрыве фотобомбы во времени изменяется: в начале вспышки она резко возрастает от нуля до какой-то максимальной величины, а затем сравнительно медленно падает от максимума до нуля. Поэтому при фотографировании с автоматически действующим затвором чрезвычайно важно, чтобы объектив фотоаппарата был открыт как раз в момент наибольшей интенсивности вспышки. Достигается это путем тщательной регулировки спускового механизма и увязки графика работы затвора с графиком «свет—время» вспышки фотобомбы.

На фиг. 25 приведены совместные графики работы затворов и изменения интенсивности излучения вспышки фотобомбы (по Л.Т. Сафронову).

§ 2. Фотоматериалы для ночного воздушного фотографирования

Номенклатура фотоматериалов, применяемых в настоящее время, очень разнообразна. Фотоматериалы различаются по их светочувствительности, контрастности и по кривой спектральной чувствительности.

Светочувствительность характеризуется величиной, обратно пропорциональной количеству освещения, создающему на данном фотографическом слое в результате его проявления заданный фотографический эффект (критерий светочувствительности).

В качестве критерия светочувствительности выбирается такой фотографический эффект, который может быть выражен количественно (некоторая оптическая плотность, градиент и т. д.).

По ГОСТ 2817—45 за критерий светочувствительности принята плотность почернения, равная $D_0 + 0,2$, где D_0 — плотность вуали, а за единицу количества освещения, вызывающего при определенных условиях проявления этот эффект $H_0 = 1 \text{ лк} \cdot \text{сек}$.

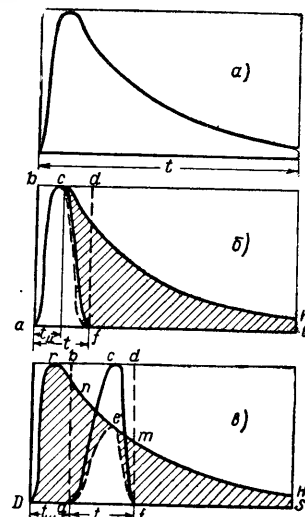
Изменение плотности почернения фотоматериала в зависимости от изменения действующих на него количеств освещения при различных условиях проявления определяется контрастностью, которая численно выражается в виде коэффициента контрастности γ .

Фотоматериалы неодинаково чувствительны ко всем лучам спектра. По спектральной чувствительности современные фотоматериалы подразделяют на следующие группы.

1. Несенсибилизированные, имеют чувствительность в синеволетовой части спектра с границей до $500 \text{ м}\mu$, что соответствует естественной чувствительности галоидного серебра.

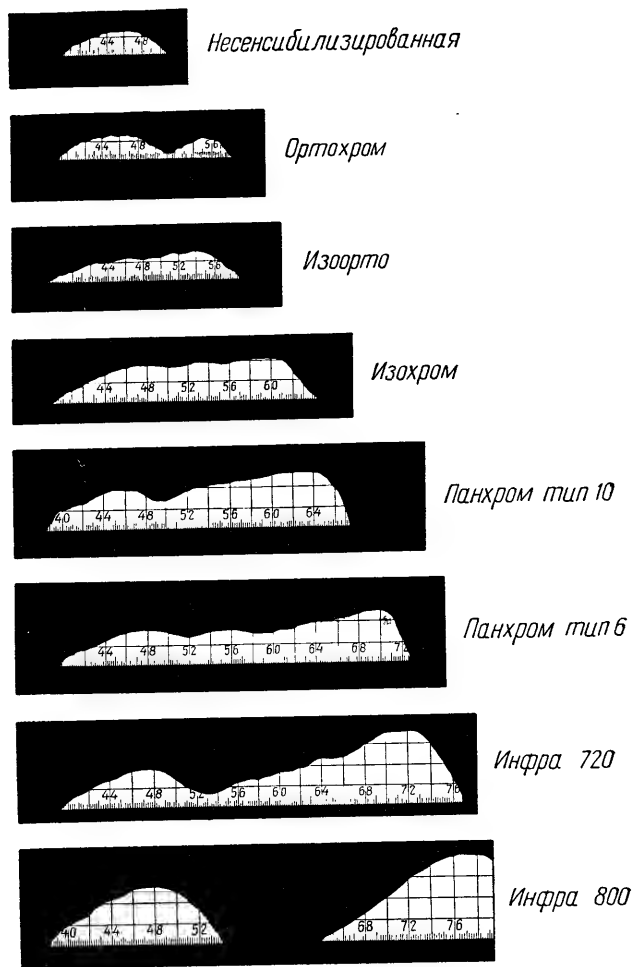
2. Ортохроматические и изортохроматические фотоматериалы, имеют чувствительность также в зеленой и в желтой зонах спектра с пределом сенсибилизации соответственно до $580 \text{ м}\mu$ и $600 \text{ м}\mu$.

3. Изохроматические фотоматериалы, чувствительны ко всем видимым лучам и сенсибилизированы до $640 \text{ м}\mu$.



Фиг. 25. Совместные графики работы затворов и излучения вспышки фотобомбы.

а—для затвора приближенной синхронизации (в течение всего времени излучения вспышки действующее отверстие объектива открыто); б—для затвора, работающего на открывание; в—для затвора, работающего на открывание и закрывание.

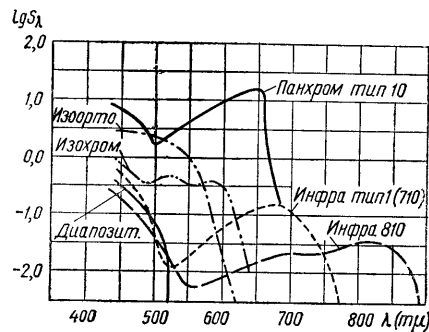


Фиг. 26. Спектрограммы различных сенсibilизированных эмульсий, полученные при освещении полуваттной лампой.

4. Панхроматические фотоматериалы, чувствительны к лучам всего видимого спектра до 680—700 $m\mu$, но имеют небольшое снижение светочувствительности в желто-зеленой части спектра (500—550 $m\mu$).

5. Инфрахроматические фотоматериалы, чувствительны ко всем видимым лучам и, кроме того, обладают чувствительностью в невидимой инфракрасной части спектра.

На фиг. 26 приведены спектрограммы различных фотоматериалов, а на фиг. 27 приведены кривые спектральной чувствительности



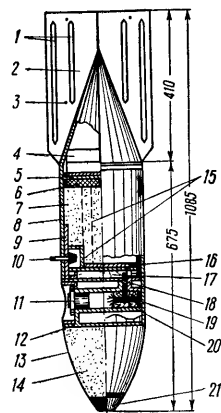
Фиг. 27. Кривые спектральной чувствительности различных светочувствительных материалов.

сти различных светочувствительных материалов (по В. Я. Михайлову).

Спектральный состав излучения пламен фотосмесей отличается от состава естественного дневного света. Цветовая температура излучения пламени фотосмеси приблизительно соответствует 2500° абс. Поэтому для лучшего использования световой энергии фотобомбы необходимо применять панхроматические материалы с максимумом чувствительности в оранжево-красной части спектра. Так как максимум излучения в спектре фотовспышки лежит в инфракрасной части, то наилучшего фотографического действия следовало бы ожидать при пользовании инфрахроматическими фотоматериалами. Однако эти материалы имеют относительно низкую светочувствительность и поэтому при ночном фотографировании их не применяют.

§ 3. Фотобомбы

Для использования при ночном воздушном фотографировании фотосмеси помещают в оболочки фотоосветительных авиабомб (сокращенно ФОТАБ).



Фиг. 28. Фотобомба BLC-50.

1—зиги жесткости; 2—стабилизатор; 3—отверстия для крепления реунов; 4—переходное кольцо для крепления стабилизатора; 5—диафрагма переходного кольца; 6—прокладка из войлока; 7—пиротехнический состав; 8—корпус бомбы; 9—фасонный штампованный цилиндр; 10—бугель; 11—взрыватель; 12—3-мм диафрагма; 13—штампованное оживало; 14—бетон; 15—подвижная диафрагма с четырьмя уголками; 16—картонная прокладка; 17—вышибной заряд (черный порох); 18—7-мм диафрагма; 19—стопиновый огнепровод; 20—деревянная бобышка; 21—литой наконечник.

Фотобомба должна удовлетворять ряду специальных требований. Главное из них состоит в том, чтобы при взрыве ФОТАБ давала вспышку с заданными характеристиками (сила света, длительность вспышки, спектральный состав излучения), которые должны быть согласованы с работой затвора аэрофотоаппарата, общей и спектральной чувствительностью применяемой аэрофотоэмульсии.

Конструктивные и баллистические качества бомбы должны обеспечивать устойчивость бомбы в полете и разрыв ее в заданной наиболее выгодной точке траектории.

В зависимости от высоты и скорости полета, качества применяемой аэрофотоэмульсии, светосилы объектива аэрофотоаппарата, объекта фотографирования и т. п. положение точки разрыва фотобомбы может изменяться. Конструкция фотобомбы должна допускать возможность регулирования высоты разрыва в зависимости от изменения перечисленных выше условий.

Должно быть обеспечено разнообразие характеристик фотобомб, причем сила света вспышки и продолжительность ее для отдельной бомбы не должны сильно отклоняться от величин, установленных для фотобомб данного типа и положенных в основу при расчете методики ночного воздушного фотографирования.

Кроме того, к фотобомбам обычно предъявляют также требования простоты и безопасности процесса снаряжения и эксплуатации, сохранности основных характеристик при долговременном хранении и ряд других специальных требований.

На снабжении военно-воздушных сил различных стран имеется большое количество фотобомб различных типов.

На фиг. 28 показана фотобомба BLC-50, состоявшая на вооружении ВВС бывшей германской армии.

§ 4. Методы определения характеристик фотовспышек

К количественным характеристикам фотовспышек относятся:

$I_{\max}$ — максимальная сила света вспышки в свечах;

$t_{\text{общ}}$ — продолжительность всей вспышки в секундах;

t_{max} — время от начала вспышки до наступления максимума.

В ряде случаев при сопоставлении различных фотосмесей вычисляют также светосумму вспышки L , представляющую собой интеграл $\int_0^t I dt$ и выражаемую в секундо-свечах, а также удельную

светосумму вспышки L_0 , представляющую собой отношение общей светосуммы вспышки L к весу сжигаемого состава.

Полная качественная характеристика излучения вспышки обеспечивается наличием следующих данных:

а) кривой спектрального распределения энергии вспышки;

б) цветовой температуры вспышки;

в) изменения цветовой температуры и спектрального распределения энергии в течение всего времени вспышки.

Определение количественных и качественных характеристик фотовспышек представляет значительные трудности ввиду чрезвычайной кратковременности световых явлений, сопровождающих взрыв или сгорание зарядов фотосмесей. Точное измерение количественных характеристик излучения фотовспышек стало возможным только после разработки описанных выше (гл. XIII, § 6) регистрирующих фотоэлектрических люксметров, дающих возможность получать запись изменения интенсивности свечения в продолжение вспышки.

Общую продолжительность вспышки и другие временные характеристики вычисляют путем деления длины осциллограммы на линейную скорость перемещения фотоматериала.

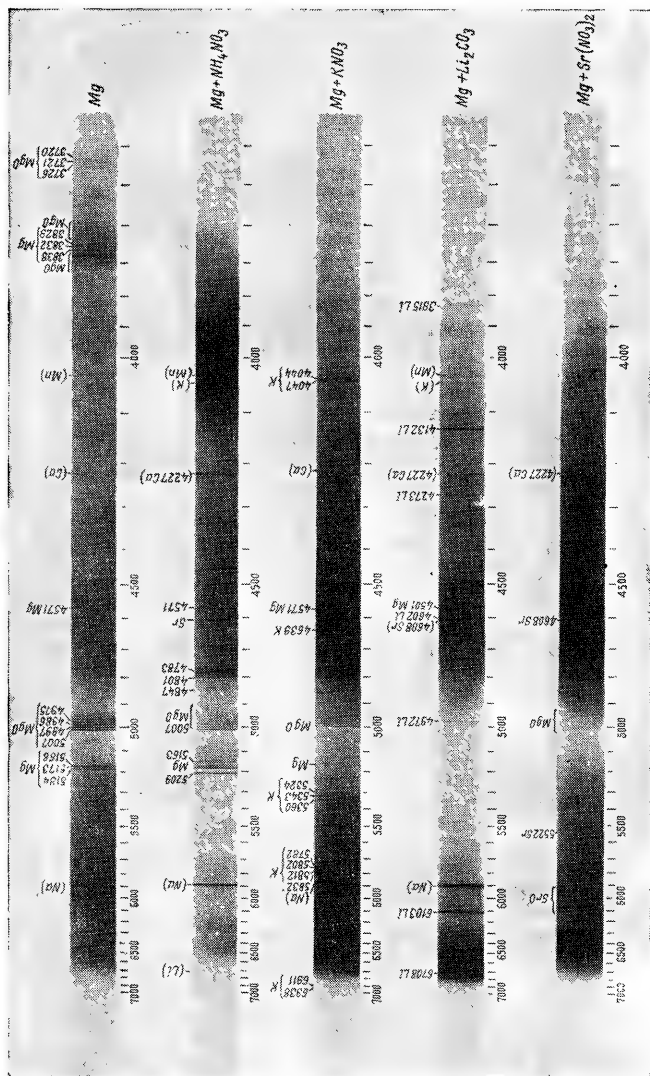
Для того чтобы вычислить максимальную силу света вспышки по высоте наибольшей ординаты осциллограммы, производят градуировку люксметра при помощи светозмерительной лампы с известной силой света. Затем по графику находят величину освещенности, соответствующей наибольшей высоте осциллограммы. Умножая эту освещенность на квадрат расстояния между фотоэлементом и исследуемой вспышкой, определяют $I_{\max}$.

Для определения качественных характеристик излучения фотовспышек применяют спектрографы различных систем.

На фиг. 29 показаны спектрограммы излучения некоторых фотосмесей. Во всех случаях на снимках спектров излучения фотовспышек виден интенсивный сплошной спектр, на фоне которого видны линии и полосы.

Сплошной спектр обусловлен излучением раскаленных частиц твердых и жидких продуктов сгорания фотосмеси. Интенсивность сплошного спектра и положение максимума энергии излучения зависят от температуры пламени фотовспышки и от природы излучающих продуктов. Появление в спектре фотовспышек линий и полос вызывается атомарным и молекулярным свечением продуктов горения, пребывающих в состоянии газа или пара. Система полос и линий в спектре существенно изменяется при изменении состава фотосмеси.

Путем соответствующей обработки спектрограмм строят график распределения энергии в спектре излучения фотовспышки.



Фиг. 29. Спектрограммы пламен горящего магния и различных фотосмесей.

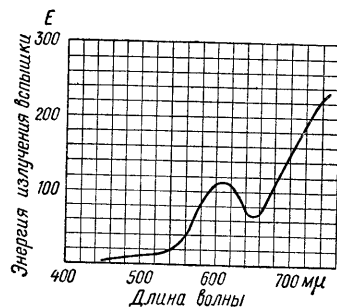
На фиг. 30 приведена типичная кривая спектрального распределения энергии излучения вспышки фотобомбы. Как видно, максимум излучения вспышки лежит в инфракрасной части спектра.

Надо заметить, что приведенные выше спектрограммы и кривые спектрального распределения энергии, построенные на основе этих спектрограмм, характеризуют суммарное действие всего излучения вспышки от начала горения фотосмеси до полного затухания свечения.

Иногда важно знать спектральный состав излучения в отдельные моменты вспышки. В таком случае спектрограмма снимается не на неподвижной фотопластинке, а на фотоматериале, перемещающийся с известной скоростью в фокальной плоскости спектрографа.

Анализ спектрограмм, развернутых во времени, показал, что спектральный состав излучения на протяжении всего времени вспышки непрерывно изменяется. При этом наиболее продолжительным является излучение в красной области спектра, а наиболее кратковременным — излучение в фиолетовой области. Наиболее высокая цветовая температура вспышки, характеризующая излучением всех длин волн видимого спектра, наступает в момент, соответствующий моменту достижения максимальной силы света.

Анализ спектров фотовспышек позволяет сделать весьма ценный вывод, что интенсивность излучения и эффективность фотовспышек при прочих равных условиях определяется в первую очередь температурой пламени.



Фиг. 30. Кривая спектрального распределения энергии суммарного излучения вспышки фотобомбы.

§ 5. Фотосмеси. Требования к ним. Факторы, влияющие на оптические характеристики вспышек и физико-химические свойства фотосмесей

Одним из первых составов фотовспышек были порошки или тонкие ленты магния и некоторых других легкогорючих металлов, которые сжигались в воздухе. Однако сгорание магниевого и других металлических порошков в воздухе протекает сравнительно медленно, а интенсивность излучения получающихся при этом вспышек относительно невелика. Несколько лучших результатов удавалось достигнуть при вдувании металлических порошков в пламя газо-воздушной горелки.

Сгорание магния, алюминия, их сплавов, циркония и некоторых других металлов в виде тонкой проволоки или фольги в кислороде протекает с большими скоростями и с большой светотдачей.

Чаще всего фотосмеси готовят путем смешивания порошков магния или других металлов с различными солями, содержащими достаточное количество кислорода.

К фотосмесям предъявляются следующие специальные требования:

1. Минимальная продолжительность вспышки.
2. Максимальная сила света.
3. Наибольшее соответствие спектрального состава излучения вспышки спектральной чувствительности аэрофотоэмульсии.

Продолжительность вспышки, т. е. время, в течение которого наблюдается свечение пламени, и время, в течение которого фотосмесь сгорает, неидентичны и определяются двумя совершенно различными процессами. Если время горения определяется скоростью химической реакции взаимодействия горючего и окислителя, то длительность свечения пламени определяется протеканием физических процессов нагревания и остывания продуктов горения за счет теплоты, выделяющейся в результате реакции горения. Однако все же скорость реакции горения является решающим фактором, определяющим продолжительность вспышки.

Скорость сгорания фотосмеси в свою очередь зависит от:

- 1) рецепта состава, т. е. от природы применяемых компонентов и от их соотношения в составе;
- 2) степени измельчения компонентов;
- 3) от плотности фотосмеси;
- 4) от природы и интенсивности начального импульса;
- 5) от количества одновременно сжигаемой фотосмеси и от ее расположения в пространстве.

Фотосмеси с алюминиевым порошком горят медленнее, чем смеси с магниевым порошком. Поэтому алюминий в фотосмесях практически не применяется.

Скорость горения фотосмесей в большой мере зависит от природы применяемых в них окислителей. Смеси с перманганатом калия, с перхлоратом калия и с другими подобными высокоактивными окислителями сгорают быстрее, чем смеси с нитратами, оксидами или сульфатами металлов. Так, например, по данным Катца¹ в американских стандартных фотобомбах М-46 максимальная сила света (500 млн. свечей) достигается в случае состава с перхлоратом калия примерно через 0,013 сек. от начала вспышки, а в случае применения составов, содержащих нитрат бария, максимум интенсивности вспышки достигается примерно через 0,025 сек.

В табл. 53 приведены данные о продолжительности вспышки для некоторых магниевых фотосмесей.

¹ A. H. Katz, J. Opt. Soc., 38, № 7, 1948.

Таблица 53

№ по пор.	Смесь 1 г магниевых порошков	Продолжительность вспышки в секундах
1	с 0,75 г KMnO_4	0,03
2	с 1,00 г KNO_3	0,07
3	с 1,00 г $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	0,07
4	с 1,00 г $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	0,10
5	с 1,00 г $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	0,22
6	с 0,50 г $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	0,24

Скорость сгорания фотосмесей в сильной степени зависит от соотношения компонентов. Как правило, самые короткие по времени вспышки дают смеси, в которых компоненты взяты в стехиометрическом соотношении. Смеси же, в которых имеется избыток горючего или избыток окислителя, сгорают медленнее и дают вспышки более продолжительные.

Чем тоньше измельчены компоненты фотосмеси, тем быстрее она сгорает. При этом большее значение имеет степень измельчения металлического горючего.

Фотосмеси обычно применяются в порошкообразном состоянии. При этом они сгорают с большими скоростями, которые измеряются сотнями, а иногда и тысячами метров в секунду. До тех пор, пока сохраняется порошкообразное состояние фотосмеси, плотность набивки порошка существенно не сказывается на скорости горения состава.

Однако, будучи запрессованными под большими давлениями в брикеты, фотосмеси сгорают как быстрогорящие осветительные составы с постоянной скоростью 10—15 мм/сек.

Скорость сгорания фотосмеси заметно зависит от характера и интенсивности начального импульса, а также от расположения его в заряде смеси. Так, например, Фулон¹ сообщает, что для уменьшения общего времени сгорания фотосмеси применяется не тепловой импульс (электрозапал, заряд черного пороха, бикфордов шнур и т. п.), а взрывной импульс (капсюль-детонатор, шашка какого-либо взрывчатого вещества и т. п.).

Имеет большое значение также и количество одновременно сжигаемой фотосмеси. С увеличением количества одновременно сжигаемой фотосмеси скорость горения ее возрастает. При сжигании фотосмеси в количествах, превышающих несколько десятков граммов, горение уже переходит во взрыв. Заряд фотосмеси, размещенный в виде компактной массы, сгорает быстрее, чем тот же заряд, рассыпанный в виде длинной дорожки.

¹ Foulon Z., Schiess-u. Spr., 28, 377, 1933.

Однако, хотя при увеличении одновременно сжигаемого заряда фотосмеси скорость горения смеси увеличивается, продолжительность фотовспышки не уменьшается, а возрастает. Объясняется это увеличением общего времени горения при увеличении количества смеси, а также увеличением времени остывания продуктов сгорания смеси.

В табл. 54 приведены данные о продолжительности вспышки для зарядов различного веса.

Таблица 54

Количество состава в г	Общая продолжительность вспышки в сек.	Время от начала вспышки до максимума излучения в сек.
50	0,028	0,011
100	0,040	0,013
200	0,053	0,009
300	0,060	0,018
500	0,074	0,017
700	0,078	0,020
1000	0,080	0,026
1400	0,120	0,030

Сила света фотовспышки определяется следующими факторами:

1. Теплотой сгорания смеси и зависящей от нее температурой пламени.
2. Наличием в пламени твердых и жидких частиц продуктов горения с высокой излучательной способностью.
3. Химическим составом фотосмеси, от которого зависит тепловой эффект реакции сгорания, а также состав продуктов горения и спектральный состав излучения вспышки.
4. Величиной заряда фотосмеси.
5. Величиной пламени вспышки.
6. Прочностью оболочки, в которую помещается заряд фотосмеси.

Для получения интенсивных вспышек при сгорании фотосмесей последние должны обладать максимальным тепловым эффектом (более 2 ккал/г). Поэтому в качестве горючих в фотосмесях применяют порошки металлов с наиболее высокой теплотворной способностью: магний, цирконий, титан, магниевые сплавы. При выборе металлического горючего и окислителя для фотосмесей руководствуются теми же соображениями, что и при выборе металлических горючих для медленно горящих осветительных составов.

В некоторых случаях в фотосмеси для получения необходимого времени горения, необходимого цвета пламени и т. п. к основной

двойной смеси окислителя и горючего прибавляют специальные вещества, окрашивающие пламя, и другие добавки.

В настоящее время запатентовано большое количество различных составов фотовспышек, в том числе и с применением редкоземельных элементов в чистом виде и в виде соединений. Многие из этих рецептов не нашли широкого практического применения ввиду дефицитности применяемых в них окислителей.

Наиболее эффективными и доступными для широкого практического использования оказались смеси нитратов бария или нитрата стронция с порошками магния и других металлов.

Так, английский патент 27466 (1914 г.) предлагает в качестве панхроматической смеси, состоящую из 60% нитрата стронция и 40% магниевого порошка. Эта смесь дает интенсивное излучение в красной части спектра, обусловленное свечением окиси стронция, и потому с успехом может быть использована для ночной съемки на панхроматических фотоматериалах.

Фотосмеси с нитратом и нитритом натрия не применяются вследствие большой гигроскопичности этих солей.

Светотехнические характеристики фотовспышек в большой степени зависят от соотношения компонентов в составе смеси. Более светосильные вспышки дают фотосмеси с некоторой перегрузкой металлом. При этом избыточное количество горючего сгорает за счет кислорода воздуха. Суммарный тепловой эффект при этом соответственно повышается, а размеры пламени также увеличиваются.

Результатом одновременного повышения температуры пламени и излучающей поверхности пламени является увеличение интенсивности фотовспышки при сгорании фотосмеси, перегруженной металлом.

С увеличением количества фотосмеси, сжигаемой одновременно, интенсивность вспышки растет. Однако это увеличение силы света вспышки непропорционально увеличению количества смеси. Из табл. 55 видно, что удельная сила света на 1 г состава, характеризующая собой светоотдачу вспышки, резко падает с увеличением количества сжигаемого состава (от 170 св/г для 50 г заряда до 38 св/г для заряда весом 1400 г).

Как видно из табл. 55, величина пламени, образующегося при горении фотосмеси, увеличивается до некоторых пределов почти пропорционально количеству взятой для сжигания фотосмеси, а при дальнейшем увеличении заряда фотосмеси рост величины пламени, так же как и рост силы света, постепенно замедляется и все больше отстает от роста количества одновременно сжигаемой фотосмеси.

Некоторое влияние на светоотдачу вспышки и особенно на ее продолжительность оказывает прочность оболочки, в которую заключен состав (см. табл. 56).

Весьма важным качеством фотосмесей является чувствительность их к механическим и к тепловым воздействиям. Это свойство

Таблица 55

Количество фотосмеси в г	Максимальная сила света в тысячах свечей	Удельная сила света в свечах на 1 г смеси	Площадь проекции пламени в м ²
50	8 535	170	0,36
100	15 291	153	0,75
200	22 615	113	1,35
300	32 281	107	2,14
500	43 742	88	3,60
700	45 090	64	5,40
1000	50 217	50	6,50
1400	52 879	38	7,30

Таблица 56

Оболочка	Вес сжигаемой фотосмеси в г	Максимальная сила света в тысячах свечей	Продолжительность вспышки в сек.	Время достижения максимума силы света в сек.
Металлическая	340	38 500	0,04	0,01
Картонная	340	33 000	0,07	0,02

определяет собой степень опасности технологического процесса производства фотосмеси, снаряжения ею фотобомб, а также самую возможность безопасной эксплуатации фотобомб.

Наиболее чувствительны к удару и трению смеси, содержащие такие окислители, как хлораты и перманганаты.

Томлинсон и Одрит¹ указывают, что хлораты, смешанные с порошкообразными металлами, чувствительны к удару и трению. Зарегистрированы случаи взрывов таких смесей. Поэтому предпочитают применять, где только возможно, более стойкий перхлорат калия. Эти же авторы отмечают, что перманганаты являются очень мощными окислителями и что смеси, содержащие перманганаты и порошкообразные металлы, очень чувствительны к удару и трению.

Томлинсон и Одрит указывают, что смеси тонко измельченных металлов, таких, как алюминий и магний, с кислородосодержащими солями, такими, как нитраты, перхлораты и хлораты, представляют опасность. Одна из наиболее широко применяемых фотосмесей, состоящая из тонкоизмельченных порошков нитрата бария и сплава алюминия с магнием не только легко воспламеняема, но чрезвычайно чувствительна к трению и к удару.

¹ W. Tomlinson a. L. Audricth, J. Chem., Educ 27, № 11, 606—09, 1950.

Особенно чувствительными к удару фотосмеси становятся в том случае, когда в них имеются даже незначительные примеси органических веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сафронов Л. Т., Ночное воздушное фотографирование, Воениздат, М., 1947.
2. Михайлов В. Я. (при участии В. И. Шеберстова и Г. А. Истомина), Фотография и аэрофотография, Геодезиздат, М., 1952.
3. Рождествен Н. П., Аэрофотография, Воениздат, М., 1947.
4. Коишин М. Д., Аэрофототопография — Геодезиздат, М., 1949.
5. Жиров Н. Ф., Свечение пиротехнического пламени, Оборонгиз, М., 1939.

Глава XV

ТРАССИРУЮЩИЕ СОСТАВЫ

§ 1. Краткие сведения об устройстве трассеров. Светотехнические расчеты

Для того чтобы сделать видимой как ночью, так и днем траекторию полета снарядов, пуль или других движущихся с большой скоростью объектов, применяют специальные устройства, называемые трассерами.

Трассер представляет собой металлическую оболочку, в которую под большим давлением (от 3 до 8 т/см²) запрессован трассирующий состав.

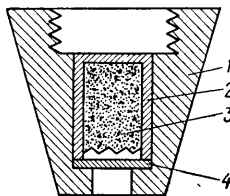
Трассерами снабжают в основном снаряды и пули, предназначенные для поражения быстро движущихся целей: самолетов, танков, бронемашин и др. Снарядные трассеры помещаются в донной части снаряда. Конструкции снарядных трассеров бывают весьма разнообразны.

Так, например, в бронебойных снарядах стаканчик 2 с запрессованным в него составом 3 вставляется в гайку 1, которая затем прикрепляется к взрывателю (фиг. 31).

В некоторых случаях трассер представляет собой массивную металлическую оболочку (штулку), заполненную трассирующим составом (фиг. 32).

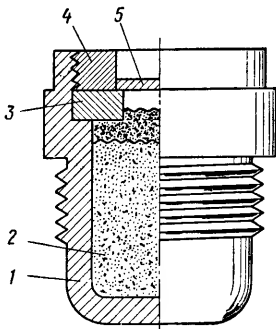
В малокалиберных осколочных снарядах зенитной артиллерии теплота, развиваемая трассирующим составом в момент его догорания, часто используется для взрывания снаряжения с целью самоликвидации снаряда на полете (фиг. 33). При выстреле загораются воспламенительный состав 1 и трассирующий состав 2, запрессованные непосредственно в корпус снаряда 3 в донной его части. Снаряд имеет взрыватель ударного действия 4 и разрывной заряд 5. В случае непопадания снаряда в цель трассирующий состав выгорает, тепло от его горения передается пиротехническому ликвидатору 6, представляющему собой металлическую оболочку с за-

прессовкой пороха, а тепло от горения последнего передается через металлический стержень 7 детонатору 8, который взрывает разрывной заряд 5.



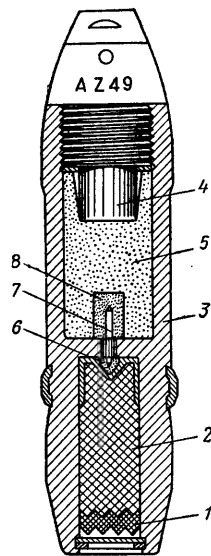
Фиг. 31. Трассер к взрывателю МД-5.

1—гайка; 2—стаканчик; 3—трассирующий состав; 4—целлулоидный кружок.



Фиг. 32. Трассер.

1—корпус трассера (стальной); 2—трассирующий состав; 3—кольцо; 4—гайка; 5—целлулоидный кружок.



Фиг. 33. Осколконо-трассирующий снаряд с самовоспламенением.

1—воспламеняющийся состав; 2—трассирующий состав; 3—корпус; 4—взрыватель; 5—разрывной заряд; 6—ликви-датор; 7—стержень; 8—дето-натор.

Конструкции трассирующей и бронебойно-трассирующей пули показаны на фиг. 34 и 35.

Применение в условиях дневных стрельб в трассирующих средствах дымовых составов является целесообразным при условии протяжения трассы не более 1—2 км.

В литературе периода первой мировой войны имеются указания о применении трассирующих пуль, наполненных в качестве дымообразующего вещества желтым фосфором. Делались также попытки применения для получения окрашенной дымовой трассы составов, близких по своим рецептам к составам сигнальных дымов.

В настоящее время трассеры снаряжаются преимущественно огневыми составами. Путем увеличения силы света пламени добиваются видимости огневой трассы и в дневных условиях.

Расчет необходимой силы света пламени трассирующих составов

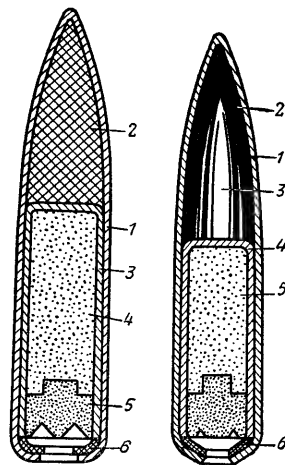
Восприятие глазом светящейся точки, находящейся на большом расстоянии, зависит прежде всего от общей освещенности местности и яркости фона, на котором она (точка) наблюдается.

Яркость фона может в зависимости от времени суток и погоды изменяться в весьма широких пределах: яркость ночного неба при новолунии составляет только $1 \cdot 10^{-8}$ сб; яркость белых облаков в полдень находится в пределах 0,5—3 сб.

Для восприятия глазом светящейся точки необходимо, чтобы освещенность, создаваемая ею на поверхности зрачка, превышала величину пороговой освещенности, соответствующей данной яркости фона¹.

Значения пороговой освещенности в ночных и дневных условиях приводятся ниже, в табл. 57.

Как видно из таблицы, днем чувствительность глаза значительно уменьшается.



Фиг. 34. Трассирующая пуля образца 1930 г. Т-30.

Фиг. 35. Бронебойно-трассирующая пуля БТ-32.

1—пулевая оболочка; 2—свинцовый сердечник; 3—стаканчик; 4—основной (трассирующий) состав; 5—воспламеняющийся состав; 6—колечко.

Таблица 57

Цвет огня	Пороговая освещенность в люксах— $E_{пор}$	
	ночью	днем
Красный	$0,8 \cdot 10^{-6}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$
Зеленый	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$0,9 \cdot 10^{-3}$
Желтый	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Белый	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$

¹ Пороговой освещенностью называется минимальная освещенность, еще воспринимаемая человеческим глазом.

Для того чтобы, например, наблюдать днем белую трассу на расстоянии до 2 км, следует обеспечить при горении состава получение силы света, не меньшей, чем $I = E_{\text{пор}} \cdot r^2 = 1,5 \cdot 10^{-3} (2 \cdot 10^3)^2 = 6000$ свечей.

Поглощение света атмосферой вызывает необходимость применения в качестве трассеров источников света с еще большей силой света. С учетом поглощения света атмосферой минимальная, требуемая от трассера сила света I выразится формулой

$$I = \frac{E_{\text{пор}} \cdot r^2}{a^{1000}},$$

где a — коэффициент пропускания слоя атмосферы толщиной в 1 км, r — расстояние от светящейся точки до глаза в метрах.

Связь между состоянием атмосферы и коэффициентом пропускания света характеризуется данными, приведенными в табл. 58.

Таблица 58

Характеристика погоды	Коэффициент пропускания a
Ясная погода	0,9
Средняя погода	0,8
Легкий туман	0,6
Туман	0,37
Сильный туман	0,005

Дальность видимости точечного источника света зависит только от силы его света, но не от яркости.

§ 2. Требования, предъявляемые к трассирующим составам

Прежде всего трассирующие составы должны удовлетворять требованиям, аналогичным тем, какие предъявляются к осветительным составам, а именно:

1) выделять при горении максимальное количество световой энергии;

2) гореть с определенной небольшой скоростью, выражающейся в единицах миллиметров в секунду.

Кроме того, к трассирующим составам предъявляются еще некоторые дополнительные требования, которые обуславливаются жесткими и весьма специфичными условиями, в которых протекают

процессы их воспламенения и горения. Эта специфичность заключается в следующем.

1. В большинстве случаев (в частности, при работе тех конструкций трассеров, которые показаны на фиг. 31—35) трассирующие составы непосредственно подвергаются действию тех больших давлений, которые развиваются при горении пороха в канале ствола оружия.

2. В момент выстрела весь снаряд в целом, а следовательно, и состав, находящийся в трассере, испытывает очень большие механические напряжения.

3. Вращение снаряда на полете (скорость вращения малокалиберных снарядов измеряется десятками тысяч оборотов в минуту) обуславливает возникновение в составе, а также и в продуктах его горения очень большой центробежной силы.

4. Во время свободного полета снаряда за донной его частью возникает разрежение и создаются вихревые потоки воздуха.

5. Связанные с малым габаритом трассеров малые размеры пламени способствуют большому его охлаждению.

В связи с вышесказанным трассирующие составы, кроме всего прочего, должны удовлетворять следующим условиям:

1. В спрессованном виде иметь прочность, значительно большую, чем все другие виды пиротехнических составов.

2. Находясь в сильно уплотненном состоянии, безотказно воспламеняться от соответствующих воспламенительных составов.

3. Оставлять в оболочке трассера после сгорания максимальное количество шлаков.

Невыполнение первого требования приводит к частичному или полному выгоранию составов в канале ствола, следствием чего является «короткая» трасса или вообще отсутствие трассы на полете и преждевременный износ оружия.

Второе требование делает необходимым введение в состав легко воспламеняющихся горючих (например, магния).

Последнее требование является актуальным только для тех боеприпасов, в которых вес трассирующего состава значителен по сравнению с общим весом боеприпаса. Требование это вызывается необходимостью получить правильную траекторию полета трассирующей пули или снаряда. Чем больше шлаков будет оставаться в изделии после сгорания состава, тем меньше будет потеря снаряда в весе и тем меньше будет его отклонение от нормальной траектории. Особенно большое значение шлакообразование имеет для трассирующих пуль, вес состава в которых равен примерно 10% от общего веса пули.

Вместе с тем следует отметить, что на практике это последнее требование не всегда выполняется в достаточной степени. Хотя, как правило, вес твердых продуктов реакции составляет не менее 60—80% от веса состава, но часть их потоком газов выбрасывается из зоны реакции в атмосферу.

Опытные данные¹ показывают, что вес шлака, остающегося в трассере, составляет 35—45% от первоначального веса состава.

Кроме перечисленных основных требований, желательно, чтобы трассирующий состав в порошкообразном состоянии имел хорошую сыпучесть, так как отмеривание дозы состава, необходимой для запрессовки, производится обычно объемным путем при помощи специальных насыпных приборов.

§ 3. Рецепты трассирующих составов. Методы испытания составов

Принципы построения и рецепты трассирующих составов (особенно составов белой трассы) весьма близки к принципам построения осветительных составов.

Обязательными компонентами для любого трассирующего состава являются: 1) окислитель, 2) горючее, 3) цементатор.

Наиболее употребительными окислителями для трассирующих составов являются нитрат бария, а в составах красной трассы — нитрат стронция.

Основным горючим в трассирующих составах является почти исключительно магний. Применение алюминия в качестве горючего в трассирующих составах встречает большие затруднения вследствие трудной воспламеняемости таких составов.

Замедление процесса горения трассирующих составов можно осуществить, вводя в них некоторое количество органического цементатора, например, резината кальция, шеллака, асфальтита, этилцеллюлозы и др.

Некоторые рецепты составов белой и красной трассы и их светотехнические характеристики приведены в табл. 59.

Цементатором в составах 1 и 2 является смола — шеллак.

Кроме компонентов, указанных в табл. 59, в трассирующих составах применяются: перекись стронция, карбонат стронция, фторид стронция, графит, силицид кальция и др.

Определения силы света и времени горения трассирующих составов проводят иногда путем сжигания их в стационарном состоянии (фиг. 36).

Однако испытания такого рода в большинстве случаев не могут дать представления о том, каковы будут сила света и время горения трассирующего состава на полете. Обычно на полете скорость горения составов несколько увеличивается по сравнению со скоростью горения в стационарном состоянии, а также несколько изменяется и сила света.

¹ И. В. Быстров, Краткий курс пиротехники, Оборонгиз, 1940, стр. 109.

Таблица 59

Рецепты и характеристики составов белой и красной трассы¹

Компоненты	Содержание в %						
	1	2	3	4	5	6	7
Нитрат бария	55	65	49	52	39	—	—
Перекись бария	—	—	—	—	3	—	—
Нитрат стронция	—	—	—	—	—	60	62
Магний	35	25	36	40	44	30	22
Сплав АМ	—	—	—	—	—	—	2
Оксалат натрия	—	—	—	—	8	—	—
Оксалат калия	—	—	—	6	—	—	—
Поливинилхлорид	—	—	—	—	—	—	8
Цементатор—смола	10	10	15	2	6	10	6
Скорость горения м.м/сек	4,7	3,1	4,0	—	—	3,1	—
Удельная светосумма св.с/г	5300	4400	6500	—	—	4400	—

Наиболее желательным было бы производить лабораторные испытания трассирующих составов в условиях, возможно более близких к условиям их практического применения, т. е. обеспечить при испытаниях вращение трассирующего стаканчика и само испытание вести в аэродинамической трубе или в другой подходящей аппаратуре при обдуве воздухом со скоростью, близкой к скорости полета снаряда.

Кроме указанных испытаний, большое значение имеет определение плотности трассирующих составов в запрессованном состоянии. Иногда проводят исследование под микроскопом качества запрессовки трассирующих составов для выявления трещин. В некоторых случаях определяют также скорость горения трассирующих составов при пониженных и повышенных давлениях.

Окончательную оценку качества трассирующих изделий можно дать только после их полигонных испытаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Быстров И. В., Краткий курс пиротехники, Оборонгиз, М., 1940, стр. 107—112.
2. Eppig H., German tracer composition, London, 1945.

¹ Данные о скорости горения и L_0 для составов 1—3 и 6 заимствованы из книги И. В. Быстрова «Краткий курс пиротехники», стр. 112. Испытания проводились со спрессованными составами в оболочке диаметром около 10 мм.

3. Мик С., Трассирующие боеприпасы, Статья в сборнике ГАУ РККА «Пиротехния», Химтехиздат, 1933.

4. Третьяков Г. М., Боеприпасы артиллерии, Воениздат, М., 1947, стр. 209—211.

5. Гиришлайд Г., Рихлин С., Технология изготовления трассеров Army Ordnance, 32, № 164, 1947.

Глава XVI

СОСТАВЫ СИГНАЛЬНЫХ ОГНЕЙ

§ 1. Системы сигнализации. Требования, предъявляемые к составам сигнальных огней

Составы сигнальных огней предназначены для подачи сигналов ночью и днем.

Наиболее употребительной системой сигнализации при помощи огневых пиротехнических составов является сигнализация трехцветная с применением красного, желтого и зеленого огней.

Желтый огонь в случае необходимости может быть заменен белым огнем, получающимся при горении осветительных составов.

Применение четырех- или пятицветной сигнализации, из которых последняя включает в себя красный, желтый, зеленый, синий и белый (лунно-белый) цвета, едва ли можно признать вполне рациональным, так как различимость цветов на больших расстояниях в этом случае становится недостаточно надежной.

Применяемыми в настоящее время пиротехническими средствами ночной сигнализации являются: 26-мм сигнальные патроны (фиг. 37), винтовочные сигнальные гранаты (фиг. 38 и 39) и мощные сигналы ночного действия.

Составы сигнальных огней должны удовлетворять следующим специальным требованиям:

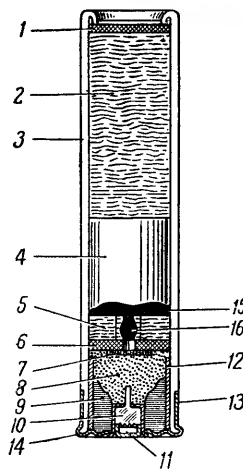
1. Пламя, получающееся при сгорании составов сигнальных огней, должно иметь достаточно характерную окраску, исключающую возможность смешивания сигналов различного цвета.

Если подходить к определению цвета пламени с количественной стороны, то следует указать, что «чистота» цвета¹ пламени составов сигнальных огней должна быть не меньше 70—75%.

2. Количество световой энергии, выделяющейся при сгорании составов, должно быть максимальным; удельная светосумма составов должна выражаться величиной, не меньшей, чем несколько тысяч св-с/г.

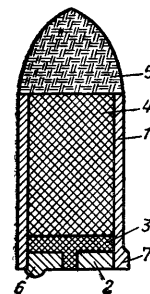
Сила света сигнальных звездок для обеспечения их четкого наблюдения в ночных условиях должна быть не меньшей, чем несколько тысяч свечей.

¹ Подробнее см. § 2 этой главы.



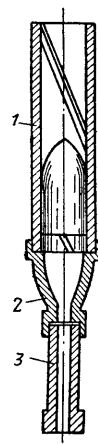
Фиг. 37. 26-мм сигнальный патрон.

1—картонный пыж; 2—войлочная набивка; 3—бумажная гильза; 4—сигнальная звездка; 5—войлочный пыж; 6—картонный пыж; 7—маревый кружок; 8—вышибной заряд; 9—бумажное кольцо; 10—наковаленка; 11—капсюль-воспламенитель; 12—железная трубка; 13—латунная шпилька; 14—защелка; 15—воспламенительный состав; 16—стопин.



Фиг. 38. Винтовочная сигнальная граната ночного действия.

1—корпус; 2—пыж; 3—воспламенительный состав; 4—основной состав; 5—фиктивный состав; 6—выпускные отличительные знаки; 7—ведущие выступы.



Фиг. 39. Винтовочная мортирка Д.

1—тело мортирки; 2—чашка; 3—шейка с коленчатой прорезью.

Так, например, для наблюдения сигнала зеленого огня в ночных условиях на расстоянии 10 км (при коэффициенте пропускания атмосферы $a=0,8$) сила света его должна быть не меньше, чем

$$\frac{1,2 \cdot 10^{-6} (10^4)^2}{0,8^{10}} = 1120 \text{ св.}$$

3. Горение составов должно протекать с определенной скоростью, выражающейся в единицах миллиметров в секунду. Обычно сигнальные звездки горят со скоростью 3—6 мм/сек.

§ 2. Характер излучения пламени составов сигнальных огней

Идеальным составом сигнального огня следовало бы признать такой состав, излучение пламени которого приходилось бы целиком на какую-либо одну часть спектра. В этом случае излучение пла-

мени можно было бы назвать монохроматическим и чистота цвета пламени такого состава равнялась бы 100%. В действительности же пламя составов сигнальных огней имеет некоторое хотя и более слабое излучение и в других частях спектра.

Отношение интенсивности монохроматического излучения пламени к интенсивности всего видимого излучения называется чистотой цвета пламени и обычно выражается в процентах.

Так, например, чистота цвета пламени составов красного огня может быть выражена уравнением

$$p = \frac{I(620 - 760 \text{ м}\mu) \cdot 100}{I(400 - 760 \text{ м}\mu)}.$$

В некоторых случаях для определения чистоты цвета пламени удобнее использовать выражение

$$p = \frac{I_{\lambda} \cdot 100}{I_{\lambda} + I_{\text{бел}}},$$

где I_{λ} — интенсивность монохроматического излучения и $I_{\text{бел}}$ — интенсивность белого света, которым разбавляются монохроматические лучи.

Пламя, имеющее малую чистоту цвета, не может при наблюдении на глаз иметь резко выраженный цвет, так как обычный белый свет может быть получен смещением $1/3$ красного, $1/3$ зеленого и $1/3$ синего световых потоков.

Вещества, находящиеся в газообразном состоянии и приведенные тем или иным способом в возбужденное состояние, дают прерывный¹ спектр излучения — линейчатый или полосатый.

Следовательно, в пламени составов сигнальных огней, в противоположность осветительным составам, должно преобладать излучение газовой фазы.

Линейчатый спектр излучения дают только одноатомные пары и газы, почему он и получил название атомарного. Линии в таком спектре располагаются закономерными характерными группами, называемыми сериями.

Полосатый спектр состоит из одной полосы или ряда полос различной ширины, приходящихся на различные участки спектра. Однако при помощи сильного спектроскопа, дающего большую дисперсию, можно заметить, что полосы эти состоят из большого числа весьма близко расположенных друг к другу линий.

Полосатый спектр получается при излучении молекул веществ, находящихся в газообразном состоянии, и поэтому его называют молекулярным спектром.

¹ Непрерывные спектры при свечении газов наблюдаются только в особых условиях. Так, например, водород дает сплошной спектр излучения под большим давлением.

§ 3. Принципы построения составов сигнальных огней

Принципы построения составов сигнальных огней заключаются в основном в следующем:

1. Количество энергии, выделяющееся при горении состава, должно быть достаточным для возбуждения или ионизации находящихся в пламени в парообразном состоянии атомов или молекул.

Практически достаточно мощное цветное излучение можно получить только от составов, выделяющих при своем горении тепла не меньше 0,8 ккал/г.

2. При использовании молекулярного излучения температура пламени составов не должна превышать пределов, при которых уже наблюдается диссоциация молекул.

Так, например, температура пламени составов зеленого огня не должна превышать 2000° С.

3. Компоненты состава должны давать в пламени при горении состава лишь небольшое количество твердых продуктов реакции.

Введение в составы сигнальных огней большого количества (больше 15—20%) порошков металла (магния или алюминия) сильно увеличивает яркость пламени, но вместе с тем понижает чистоту его цвета.

4. Компоненты состава должны быть подобраны таким образом, чтобы нежелательное излучение газообразных продуктов реакции в других частях спектра было по возможности минимальным. Это достигается соответствующим подбором окислителя.

5. Получающиеся при горении состава элементы или соединения, сообщающие окраску пламени, должны быть по возможности легколетучими и уже при температуре 1000—1200° С должны полностью переходить в парообразное состояние. Поэтому для получения цветного пламени часто используют излучение хлоридов щелочно-земельных металлов, представляющих собой легколетучие соединения.

Составы сигнальных огней обычно содержат следующие компоненты:

- 1) окислители;
- 2) горючие — цементаторы;
- 3) соли, окрашивающие пламя.

Кроме того, в рецептах составов сигнальных огней довольно часто можно встретить:

- 4) вещества, улучшающие окраску пламени, — хлорорганические соединения;
- 5) горючие — порошки магния или алюминия.

§ 4. Атомарное излучение. Составы желтого огня

Для получения цветного пламени на основе атомарного излучения используют элементы, имеющие яркие спектральные линии только в какой-либо одной части спектра. В первую очередь к таким элементам относятся натрий, литий, таллий и индий.

Таблица 60

Вещество, формула	Молекулярный вес	Содержание натрия в %	Удельный вес	Растворимость соли в 2 в 100 г раствора при 20°С	Температура в °С		Примечание
					плавления	кипения	
Оксид натрия (Na_2O)	133,7	34,4	2,3	3,7	—	—	Распад с образованием Na_2CO_3 и CO начинается уже при 200°С
Фторид натрия (NaF)	42,0	54,9	2,7	4,1	992	1695	Теплота возгонки 61 ккал/моль
Криолит (Na_3AlF_6)	210,0	32,8	2,9	Трудно растворим	920	—	—
Кремнефтористый натрий (Na_2SiF_6)	188,1	24,4	2,7	0,65	—	—	Диссоциирует при 1000°С почти полностью на $2\text{NaF} + \text{SiF}_4$

Они имеют следующие характерные яркие линии: натрий — желтые 589 и 589,6 $m\mu$, литий — красную 671 $m\mu$ и оранжевую 610 $m\mu$, таллий — зеленую 535 $m\mu$ и индий — синюю 451 $m\mu$ (см. фиг. 40). Соли этих металлов при высоких температурах (1000°С и выше) легко диссоциируют, в результате чего в пламени появляется линейчатый спектр паров металла.

Практически излучение лития, таллия и индия в пламени составов сигнальных огней не используются вследствие отсутствия достаточно широкой сырьевой базы для производства соединений этих металлов.

Атомарное излучение паров натрия широко используется на практике в пламени составов желтого огня.

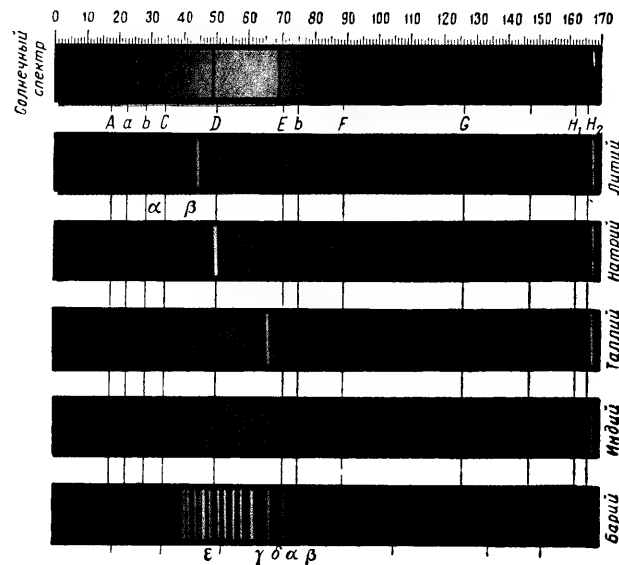
Используемые для этой цели натриевые соли должны легко диссоциировать при высоких температурах, иметь возможно большее содержание натрия и быть негигроскопичными.

Интенсивность линии натрия в пламени пропорциональна введенному в пламя количеству натрия

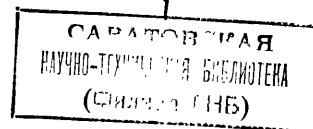
Кроме желтой D — линии натрия (589—590 $m\mu$), при высоких температурах могут появляться и другие линии натрия (616, 568, 509 и 498 $m\mu$), но интенсивность их сравнительно мала и практического значения они не имеют.

Такие натриевые соли, как NaNO_2 или Na_2SO_4 , могли бы одновременно выполнять в составе и функции окислителей, но на практике они редко применяются в составах желтого огня вследствие своей гигроскопичности.

Нитрат натрия — NaNO_3 , не-



Фиг. 40. Солнечный спектр и спектр паров металлов Li, Na, Tl, In, Ba.



смотря на гигроскопичность, применялся в составах желтого огня во время второй мировой войны.

Чаще других натриевых солей в составе желтого огня применяются оксалат натрия, фторид натрия, криолит и кремнефтористый натрий. Некоторые физико-химические свойства этих солей приведены в табл. 60. Вследствие незначительной растворимости в воде эти соли мало или даже совсем негигроскопичны.

Применению бикарбоната натрия препятствует его заметный распад при 60°С с выделением CO_2 .

Десятиводная бура — $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ практически негигроскопична (гигроскопическая точка — 97,2%), но содержит лишь 12% натрия; полное обезвоживание ее связано с весьма значительными трудностями.

Старые рецепты составов желтого огня содержат обычно в качестве окислителя хлорат калия и в качестве горючего какую-либо смолу. Примерами таких составов могут служить:

I		II	
Хлорат калия	60%	Хлорат калия	60%
Оксалат натрия	25%	Криолит	25%
Шеллак	15%	Идиол	15%

Реакция горения состава I может быть представлена уравнением:
 $0,50\text{KClO}_3 + 0,20\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 0,05\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_5 = 0,50\text{KCl} + 0,20\text{Na}_2\text{CO}_3 +$
 $+ 0,60\text{H}_2\text{O} + 0,35\text{CO}_2 + 0,65\text{CO}.$

Эти составы выделяют при своем сгорании мало тепла (меньше 1,0 ккал/г) и пламя их имеет небольшую силу света.

Получающийся в результате реакции горения хлористый калий дает в пламени атомарное излучение калия, но линии калия имеют малую интенсивность по сравнению с D — линией натрия и поэтому присутствие в пламени паров калия почти не отражается на чистоте цвета пламени, равной 80—85%.

По причине слабого излучения в пламени калиевые соли чаще солей других металлов употребляются в качестве окислителей в составах сигнальных огней.

Составы желтого огня, имеющие большую яркость пламени, содержат в себе магний, а в качестве окислителя — нитраты калия или натрия.

Состав, имеющий рецепт:

Нитрата калия	37%
Оксалата натрия	30%
Магния	30%
Смолы	3%

при горении выделяет значительное количество тепла ($>1,0$ ккал/г), удельная светосумма для него составляет около 4000 св-с/г.

Во время второй мировой войны в Германии использовался состав:

Нитрата натрия	56%
Магния	17%
Повинилхлорида	27%

Сила света звездок желтого огня диаметром 22 мм, изготовленных из этого состава, получается равной 11 000 св.

Применение в данном случае хлорорганического вещества — повинилхлорида, повидимому, не является обязательным, так как составы желтого огня, имеющие атомарный характер свечения пламени, не требуют введения хлорорганических соединений.

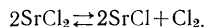
§ 5. Составы красного огня

Получение красного пламени осуществляется на практике исключительно введением в состав соединений стронция. Свечение атомарного стронция не может быть использовано, так как его излучение приходится на коротковолновую часть спектра (в пламени бунзеновской горелки наблюдается линия 461 *mμ*).

Оксид стронция дает широкую размытую полосу в оранжево-красной части спектра с максимумом излучения около 606 *mμ*. Идентичный спектр дает и нитрат стронция (фиг. 41).

Пламя, получающееся при излучении окиси стронция, имеет практически не красную, а лишь розовую окраску, так как вследствие высокой температуры возгонки окиси стронция (выше 2500°С) создать в пламени значительную концентрацию ее паров трудно.

Хлористый стронций при высоких температурах диссоциирует, образуя монохлорид стронция и отщепляя свободный хлор



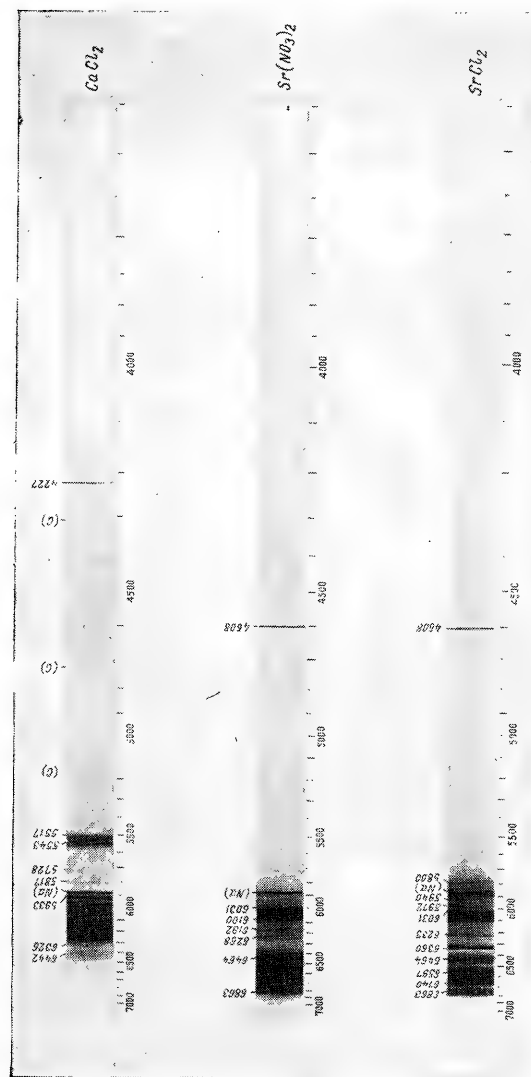
Монохлорид стронция SrCl может быть получен при нагревании смеси SrCl₂ и Sr до 1000°С в атмосфере аргона.

Существование молекулы SrCl было доказано также наблюдением спектра смеси паров SrCl₂ и Sr, нагретых до температуры 1000—1200°С.

Спектр SrCl показывает характерные дублетные полосы. Относительная интенсивность *I* этих полос в видимой части спектра равна:

λ	688	674	661	648	636	<i>mμ</i>
<i>I</i>	3	10	10	10	10	

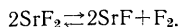
Хлорид стронция SrCl₂ имеет температуру плавления 870°С; выше этой температуры он обладает значительной упругостью паров. Температура его кипения, вычисленная путем экстраполяции, составляет 1250°С. В атмосфере кислорода при нагревании он постепенно переходит в SrO.



Фиг. 41. Спектры соединений стронция и кальция.

Хлорат стронция дает в пламени спектр излучения, идентичный со спектром хлорида стронция.

Фтористый стронций распадается при нагревании, образуя при этом монофторид стронция



Монофторид стронция имеет в видимой части спектра две системы полос: в красно-оранжевой части спектра от 678 до 628 $m\mu$ и в желто-зеленой части спектра от 586 до 562 $m\mu$. Наличие полосы в желто-зеленой части спектра исключает возможность применения фторида стронция в составах красного огня.

Следует указать, что построение составов красного огня практически осуществляется только на основе излучения окиси стронция или монохлорида стронция, причем излучение последнего гораздо интенсивнее и, кроме того, лежит ближе к крайней красной части спектра.

Этим объясняется стремление ввести хлор во все рецепты составов красного огня.

Хлорат стронция применять нецелесообразно вследствие его гигроскопичности и большой чувствительности составов, изготовленных с его участием, к механическим импульсам.

Хлорид стронция также редко применяется вследствие его гигроскопичности. Гигроскопическая точка $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ равняется 65,6%.

Чаще всего хлор вводится в состав в виде хлората или перхлората калия или хлорорганических соединений.

В качестве солей, окрашивающих пламя, применяются карбонат, оксалат, нитрат или, гораздо реже, сульфат стронция.

В табл. 61 приведены физико-химические свойства этих солей, кроме нитрата стронция, свойства которого уже были описаны в главе II.

Таблица 61

Вещество, формула	Молекулярный вес	Содержание стронция в %	Удельный вес	Примечание
Стронцианит SrCO_3	147,6	70,0	3,6	Диссоциирует полностью при 1300°С на SrO и CO_2
Оксалат стронция $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	195,6	53,0	—	При нагревании до 150°С полностью теряет воду. Разложение оксалата начинается при 200°С
Целестин SrSO_4	183,7	56,5	3,9	Разложение начинается при 1130°; температура плавления 1605°С

Все приведенные в таблице соли стронция очень трудно растворимы в воде.

Рецепты некоторых составов красного огня приведены в табл. 62.

Таблица 62

Рецепты составов красного огня

Компоненты	Содержание в %						
	1	2	3	4	5	6	7
Хлорат калия	60	57	60	54	25	—	—
Нитрат стронция	—	—	—	36	66	57	52
Карбонат стронция	25	25	—	—	—	—	—
Оксалат стронция	—	—	25	—	—	—	—
Магний	—	—	—	—	—	23	20
Идитол	15	—	15	—	—	—	—
Шеллак	—	18	—	10	9	—	—
Поливинилхлорид	—	—	—	—	—	20	15
Моностирол	—	—	—	—	—	—	13

Чистота цвета пламени составов 1—3 находится в пределах 80—90%.

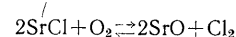
Чистота цвета пламени состава 5 весьма невелика.

Звездки диаметром 22 мм, изготовленные из состава 6, дают при горении силу света около 10 000 св.

Затвердевание (полимеризация) содержащегося в составе 7 ненасыщенного углеводорода — моностирола может осуществляться при введении в него катализатора — четыреххлористого олова.

Следует заметить, что составы красного огня выгодно строить с отрицательным кислородным балансом, так как наличие в пламени восстановительной атмосферы, препятствующей окислению SrCl в SrO , способствует увеличению чистоты цвета пламени.

Наличие в пламени избытка свободного хлора сдвигает равновесие влево



и тем самым также способствует улучшению цвета пламени. Можно вводить в составы красного огня хлорорганические соединения (например, поливинилхлорид, гексахлорбензол и др.). В этом случае хлораты могут быть полностью заменены другими окислителями, что понижает чувствительность составов к механическим воздействиям.

Хлорорганические соединения должны содержать максимальное количество хлора (не менее 50%), быть негигроскопичными и нелетучими.

Относительно соединений кальция следует заметить, что они придают пламени оранжево-красную окраску нехарактерного цвета (см. спектр CaCl_2 , фиг. 41) и в составах красного огня не могут быть использованы.

§ 6. Составы зеленого огня

Зеленое пламя практически получается исключительно на основе излучения соединений бария.

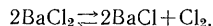
Излучение атомарного бария для получения зеленого пламени не может быть использовано, так как атомарный барий (см. фиг. 40) дает целый ряд линий в различных частях спектра; так, например, имеются линии 668, 611, 597, 554, 455, 429 $m\mu$ и др.; наиболее интенсивными и устойчивыми линиями бария являются желтозеленая 554 $m\mu$ и синяя 455 $m\mu$.

Оксид бария — очень высокоплавящееся и труднолетучее соединение, дает широкие размытые полосы в желтой и зеленой частях спектра и более слабую группу полос в синей части спектра.

Пламя при введении в него BaO окрашивается в тусклый желто-зеленый цвет.

Идентичный спектр дает в пламени и нитрат бария.

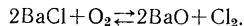
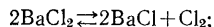
Хлористый барий диссоциирует в пламени, образуя монохлорид бария и отщепляя свободный хлор:



Монохлорид бария был впервые получен в 1924 г. нагреванием смеси $\text{BaCl}_2 + \text{Ba}$ при 1050°C в атмосфере аргона. Спектр испускания BaCl состоит из многочисленных полос в зеленой части спектра (фиг. 42).

Хлористый барий BaCl_2 имеет температуру плавления 960°C ; температура его кипения, вычисленная путем экстраполяции, равна 1835°C .

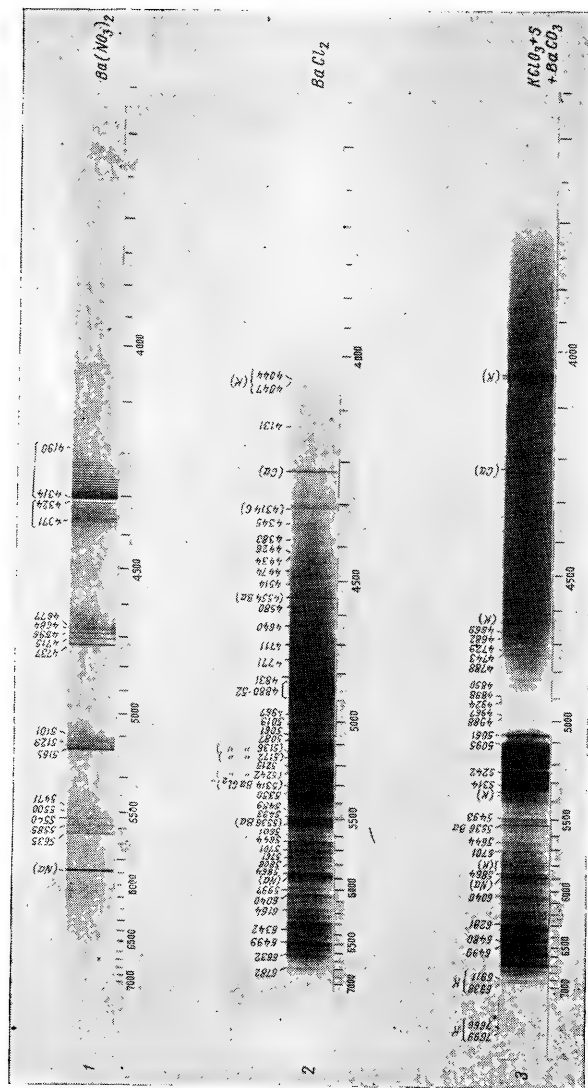
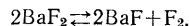
В окислительном пламени может протекать реакция разложения хлорида бария с образованием соответствующих количеств окиси бария



Наличие этой реакции всегда ведет к значительному ослаблению зеленого цвета в пламени.

Хлорат бария дает в пламени спектр излучения, идентичный со спектром хлорида бария.

Фтористый барий при нагревании диссоциирует с отщеплением фтора



Фиг. 42. Спектры соединений бария.

Монофторид бария имеет ряд полос излучения в зеленой (от 494 до 505 $m\mu$) и красной частях спектра; последнее обстоятельство, естественно, исключает возможность применения фтористого бария в составах зеленого огня.

Следует заключить, что получение хорошего чисто зеленого пламени на практике может быть осуществлено только на основе излучения монохлорида бария и, следовательно, в составы зеленого огня обязательно должны входить какие-либо соединения, содержащие хлор.

Обычно в составы зеленого огня входят из содержащих хлор веществ: 1) хлораты бария или калия, 2) иногда хлориды металлов, 3) хлорорганические соединения.

Применение перхлората бария не представляется возможным вследствие его чрезмерной гигроскопичности.

Некоторые рецепты составов с хлоратом бария приведены в табл. 63.

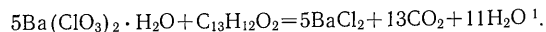
Таблица 63

Рецепты составов зеленого огня с хлоратом бария

Компоненты	*Содержание в %		
	1	2	3
Хлорат бария	85	89	63
Нитрат бария	—	—	25
Шеллак	15	—	—
Идиол	—	11	12

Удельная светосумма состава 1 равняется 180 св-с/г.

Реакция горения состава 2 может быть выражена уравнением



Чистота цвета пламени составов 1—2 составляет 70—80%. Составы эти ввиду большого содержания в них хлората бария обладают высокой чувствительностью и значительными взрывчатыми свойствами. Частичная замена хлората бария нитратом бария (см. табл. 63, состав 3) несколько снижает чувствительность состава и уменьшает его взрывчатые свойства, но вместе с тем наблюдается и ухудшение цвета пламени. Некоторого уменьшения чувствительности составов (1—3) к трению можно достичь, добавляя в них небольшие количества парафина или вазелина, но все же составы получаются очень опасными в обращении.

¹ Для удобства подбора коэффициентов для идиола взята несколько упрощенная формула.

При стрельбе из сигнального пистолета звездками зеленого огня, содержащими хлорат бария, иногда происходила детонация звездок в стволе пистолета.

Составы зеленого огня с хлоратом калия содержат в качестве соли, окрашивающей пламя, чаще всего нитрат или карбонат бария. Примером может служить состав, содержащий 27% хлората калия, 53% нитрата бария, 20% шеллака

Чувствительность таких составов сравнительно невелика (табл. 64, состав 2), но и цвет пламени не зеленый, а только желто-зеленый.

Таблица 64

Чувствительность и взрывчатые свойства составов зеленого огня

№ по пор.	Рецепт в %	Температура самовоспламенения в °С	Чувствительность к удару (груз 10 кг, $h=24$ см, 6 определений)	Чувствительность к трению в фарфоровой ступке	Бризантность по Касту (сжатие цилиндрика $7 \times 10,5$ мм в мм)	Расширение в блоке Грауона в см³
1	Хлората бария — 81, акаридной смолы — 19	260	6 взрывов	Потрескивание и взрывы	2,9	155
2	Хлората калия — 12, нитрата бария — 73, акаридной смолы — 15	315	2 взрыва	Отказ	Неполный взрыв	72

Замена в составах зеленого огня с хлоратом калия смолы на серу заметно улучшает цвет пламени, но вместе с тем составы становятся очень чувствительными, а при недостаточной чистоте сере и склонными к самовоспламенению.

Введение в составы зеленого огня в качестве хлорсодержащих веществ — хлоридов металлов следует признать мало рациональным.

Введение хлорида бария в составы очень замедляет процесс их горения и понижает силу света пламени. Кроме того, составы, содержащие хлорид бария, будут гигроскопичными (гигроскопическая точка для $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 20°С равна 90%). Введение магния в такие составы ускоряет процесс их горения и увеличивает яркость пламени; однако составы, подобные следующему: 45% нитрата бария, 30% хлорида бария, 15% магния, 10% шеллака, имеют уже пониженную химическую стойкость.

Введение в составы зеленого огня хлорорганических веществ создает в пламени высокую концентрацию хлора и тем самым способствует значительному улучшению окраски пламени.

В качестве примера таких составов, не содержащих в себе хлоратов и потому мало опасных в обращении, можно привести следующие рецепты:

1. Нитрат бария	40%
Магния	28%
Гексахлорэтана (или гексахлорбензола)	30%
Льняного масла	2%
2. Нитрата бария	59%
Магния	19%
Поливинилхлорида	22%

Сила света при горении звездки диаметром 22 мм, изготовленной из состава 2, получается равной около 3500 свечей.

Медные соли окрашивают пламя горелки в интенсивно зеленый цвет. Но получить на основе соединений меди удовлетворительный по качеству состав зеленого огня до настоящего времени никому не удалось. Для военной пиротехники задача эта не представляет особого интереса вследствие дефицитности и гигроскопичности большинства медных солей.

Наличие в составах соединений бора придает пламени зеленую окраску, но чистота цвета пламени получается недостаточной.

§ 7. Составы синего и белого огня

Хорошие составы синего огня, дающие при сгорании пламя достаточной яркости и резко выраженного синего цвета, до сего времени неизвестны.

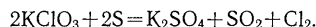
Синее пламя получают почти исключительно на основе излучения монохлорида меди CuCl .

Наличие в пламени соединений меди сообщает ему зеленую или синюю окраску. Цвет пламени зависит в этом случае от взятого соединения меди, температуры пламени и его восстановительной способности. Синее излучение монохлорида меди может быть получено лишь в восстановительной зоне пламени и при температурах, не превышающих 1000—1200° С.

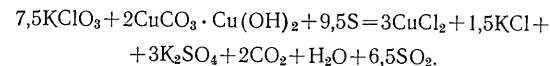
В рецепт составов синего огня обязательно должны входить хлорсодержащие соединения. Один из наиболее типичных составов синего огня имеет рецепт:

Хлората калия	61%
Горной сини $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	19%
Серы	20%

При отсутствии серы монохлорид меди в пламени не образуется. Сера в этом случае взаимодействует с хлоратом калия с выделением свободного хлора



Реакция горения состава может быть приближенно выражена суммарным уравнением



Этот состав синего огня является чувствительным к механическим воздействиям и химически мало устойчив.

Кроме горной сини, в составах синего огня могут применяться и другие соли меди: малахит $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, сернистая медь Cu_2S , роданистая медь CuCNS , а также металлическая медь.

В составах синего огня возможно применение и хлорорганических соединений. Наличие серы в таких составах уже не является обязательным.

Чистота цвета пламени лучших составов синего огня не превышает обычно 25—30%.

Немецкий состав белого огня, использовавшийся во время второй мировой войны, имел следующий рецепт:

Нитрата бария	56%
Нитрата калия	11%
Фторида бария	6%
Алюминия	19%
Серы	8%

Нитрат бария сообщает пламени зеленоватый оттенок, нитрат калия — розоватый; при совместном их присутствии пламя получается неяркого белого цвета.

§ 8. Органические вещества, применяемые в составах сигнальных огней

Цементаторы, употребляемые в составах сигнальных огней, не должны при горении портить окраску их пламени.

Идеальным цементатором явились бы такие вещества, которые при сгорании давали бы почти бесцветное пламя, подобно тому, какое дает при горении на воздухе сера, водород или окись углерода.

По данным Тидемана и Сциборского¹, при сжигании на воздухе органических веществ пламя их будет почти бесцветным в том случае, если эти вещества содержат не менее 50% кислорода.

Желтая окраска пламени, получающаяся при сгорании на воздухе веществ, содержащих мало кислорода, объясняется наличием в пламени несгоревших твердых частиц углерода.

Так как большинство составов сигнальных огней построено с отрицательным кислородным балансом, то условия, создающиеся при их горении, нельзя считать благоприятными для полного сгорания цементаторов.

¹ Б. Г. Тидеман и Д. Б. Сциборский, Химия горения, Л., 1935.

Следовательно, цементаторы, употребляемые для изготовления составов сигнальных огней, должны содержать по возможности максимальное количество кислорода; особенно актуальным это требование является для составов зеленого огня.

Элементарный состав наиболее часто применяемых в составах сигнальных огней органических веществ приведен в табл. 11 (гл. IV).

Из рассмотрения ее следует, что одним из лучших цементаторов с этой точки зрения является шеллак и наихудшими — канифоль и ее производные.

Крахмал и сахар не являются цементаторами, но ввиду большого содержания в них кислорода частичная замена ими цементатора является вполне возможной и иногда даже выгодной.

Метальдегид $(C_2H_4O)_4$ одно время усиленно рекомендовали в качестве горючего в составах сигнальных огней. Он представляет собой продукт полимеризации уксусного альдегида при низких температурах.

В патентных сообщениях (Chem. Abs. 30, 7316, 1936) указывается, что в составы цветных огней полезно вводить некоторое количество уротропина. Уротропин $C_6H_{12}N_4$ содержит в себе 51,4% углерода (C); 8,6% водорода (H); 40,0% азота (N); он имеет отрицательную теплоту образования (см. табл. 14), горит на воздухе почти бесцветным, слегка синеватым пламенем. Цементирующими свойствами уротропин не обладает.

Поливинилхлорид — хлорорганическое вещество, наиболее часто применявшееся во время второй мировой войны в составах красного и зеленого сигнальных огней, имеет формулу $(CH_2=CHCl)_n$. Это вещество представляет собой белый порошок или зерна с температурой размягчения около $80^\circ C$, уд. вес при комнатной температуре 1,4, содержание хлора — 56%.

Поливинилхлорид растворим в дихлорэтано и других хлорзамещенных алифатических углеводородах, пластифицируется трикрезилфосфатом или дибутилфталатом.

При нагревании примерно до $160^\circ C$ начинается разложение поливинилхлорида с выделением хлористого водорода¹.

§ 9. Методы испытания составов сигнальных огней

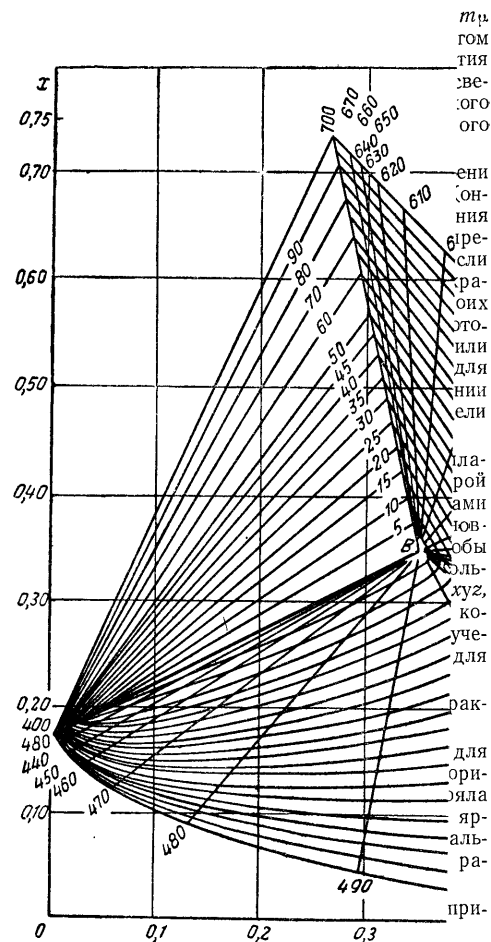
Специальные испытания составов сигнальных огней заключаются в определении силы света и цветности их пламени.

Сила света составов сигнальных огней определяется при помощи фотоэлектрического люксметра по той же методике, какая принята для определения силы света осветительных составов.

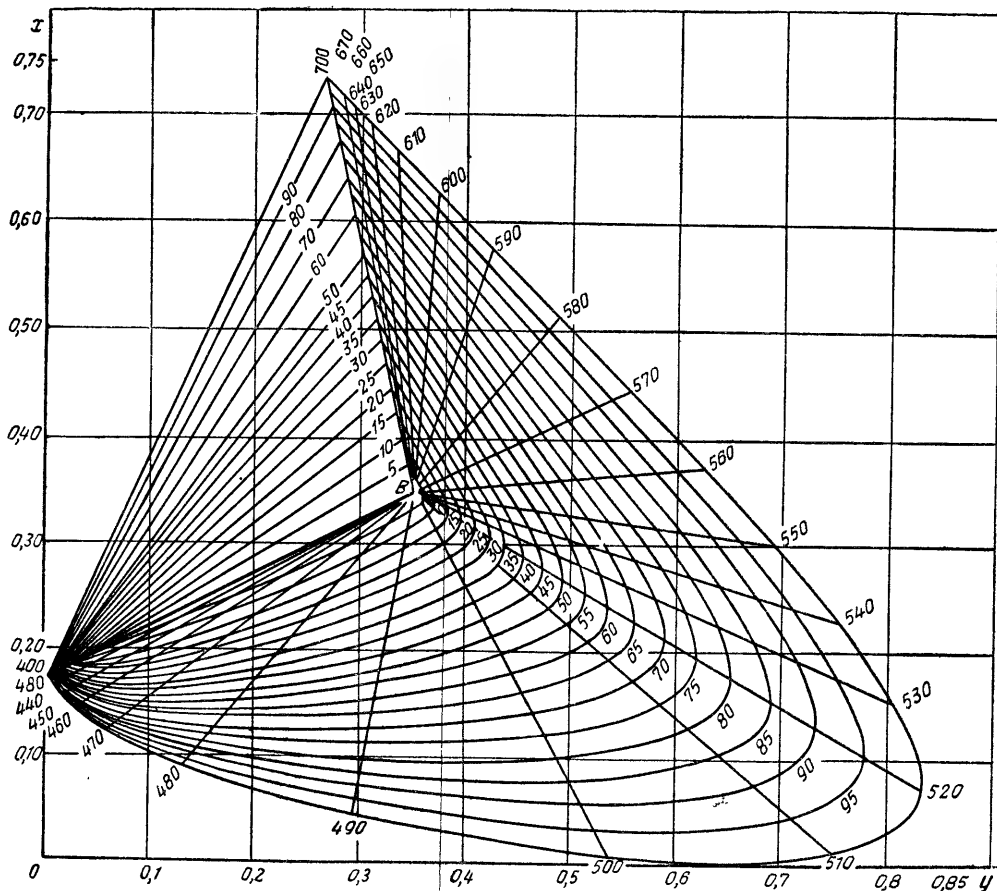
Определение цветности пламени сводится к установлению цветового тона и чистоты цвета пламени.

¹ Подробнее о свойствах поливинилхлоридных и перхлорвиниловых смол см. в книге А. И. Лазарев, М. Ф. Сорокин, Синтетические смолы для лаков, Госхимиздат, 1953.

Различия, выражаемые определениями «красный», «зеленый»,



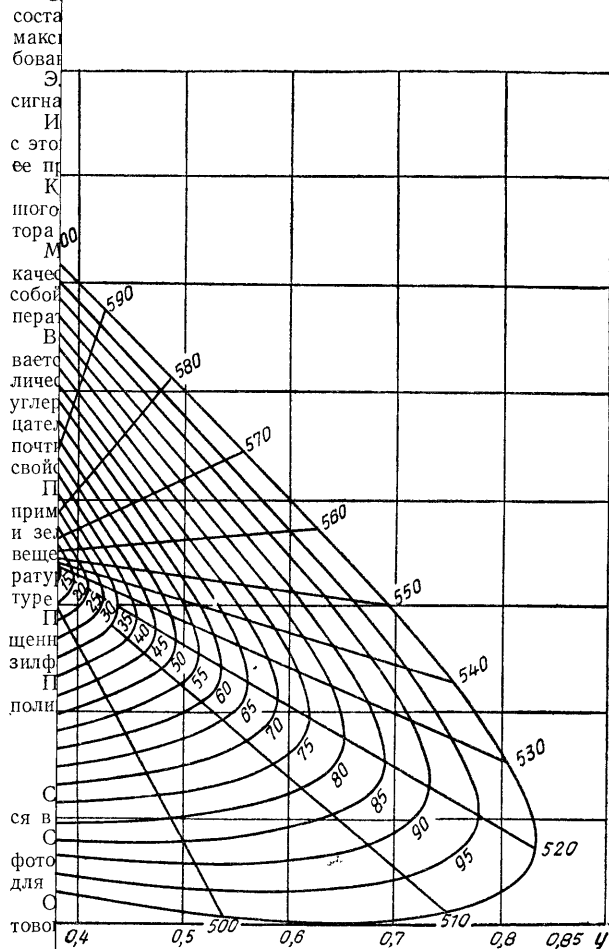
Фиг. 43. График для перехода от трехцветных коэф



Фиг. 43. График для перехода от трехцветных коэффициентов x , y , z к координатам: цветовой тон и чистота цвета.

А. А. Шидловский.

Следовательно, цементаторы употребляемые для изготовления



1 Коэффициенты x , y , z как координаты: цветовой тон и чистота цвета.
См. в лаков

А. А. Шилловский.

Различия, выражаемые определениями «красный», «зеленый», «желтый» и т. п., и есть различия по цветовому тону.

Если говорят, что цветовой тон пламени равняется $\lambda=520 m\mu$ и чистота цвета пламени $p=40\%$, то это следует понимать в том смысле, что цветовое ощущение человеческого глаза от восприятия такого пламени будет одинаковым с цветовым ощущением от светового потока, получаемого смещением 40% монохроматического излучения с длиной волны $\lambda=520 m\mu$ с 60% излучения белого источника света.

Первая попытка количественного определения цветности пламени пиротехнических составов принадлежит русскому ученому К. И. Константинову¹, который в 1846 г. писал: «для точного определения напряжения цвета пламени лучше всего было бы прибегнуть к преломляющим свет призмам, но я прибегнул к другому способу: если пропускать лучи исследуемого света через тонкие бумажки, окрашенные различными прозрачными красками, то бумажки, цвет коих одинаков с цветом пламени, выходят чрезвычайно яркие, а те, которых цвет дополнительный до цвета пламени, белеют более или менее». По существу дела, предложенный К. И. Константиновым для определения цветности пламени метод, основанный на использовании нескольких цветных светофильтров, применяется для этой же цели и до сего времени.

В настоящее время цвет, в том числе и цвет окрашенных пламен, измеряют по международной системе XYZ, согласно которой качество цвета определяется его трехцветными коэффициентами x , y , z , т. е. той пропорцией, в которой следует смешать три основных цвета x (красный), y (зеленый), z (синий) для того, чтобы качество смеси совпало с качеством заданного цвета. Затем, пользуясь специальной диаграммой (см. фиг. 43) по треугольнику xyz , переходят от трехцветных коэффициентов xyz к цветовому тону, которым определяется длина волны того монохроматического излучения, которое должно быть добавлено к белому излучению для воспроизведения интересующего нас цвета.

По тому же графику xyz определяют вторую величину, характеризующую цветность излучения, а именно чистоту цвета.

Еще в конце 30-х годов определение коэффициентов x , y , z для цветных пламен производилось при помощи трехцветного колориметра ГОИ системы Л. И. Демкиной, работа на котором состояла в визуальном подборе двух одинаковых по цветовому тону и яркости полей зрения. Кратковременность процесса сгорания сигнальных звездок значительно затрудняла эту и без того нелегкую работу.

Некоторые полученные при работе на этом приборе данные приводятся ниже в табл. 65.

¹ См. Артиллерийский журнал, 1846, № 4, стр. 106.

Таблица 65

**Определение цветности пламени составов сигнальных огней
на трехцветном колориметре системы Демкиной**

Цвет пламени	Компоненты состава	Коэффициенты			Цветовой тон в <i>тр</i>	Чистота цвета в %
		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>		
Красный	Хлорат калия+оксалат стронция+идитол	0,65	0,31	0,04	622	87
Желтый	Хлорат калия+нитрат бария+оксалат натрия+идитол	0,53	0,39	0,08	593	80
Зеленый	Хлорат бария+идитол	0,33	0,53	0,14	556	75

За последние годы разработаны объективные регистрирующие фотоэлектрические трехцветные колориметры, обеспечивающие высокую точность измерений.

К числу их относится универсальный фотоэлектрический колориметр ВЭИ конструкции Д. А. Шкловер и Р. С. Иоффе.

Основной и наиболее ответственной деталью колориметра является колориметрическая головка, заключающая в себе три селеновых фотоэлемента, закрытые цветными светофильтрами. Светофильтры подогнаны таким образом, что каждый из трех приемников воспроизводит по спектральной чувствительности кривую соответствующей компоненты: красный — кривую компоненты *x*, зеленый — *y* и синий — *z*.

Переднее отверстие в колориметрической головке закрыто стеклом, поглощающим ультрафиолетовое излучение и, кроме того, защищено от попадания постороннего света съемным тубусом.

Основные узлы колориметра, т. е. колориметрическая головка и эталонные лампы, крепятся на метровой оптической скамье.

Измерение фототоков, возникающих в фотоэлементах, производится при помощи чувствительных гальванометров (чувствительность $5 \cdot 10^{-9}$ а/мм) или многотрейфного осциллографа. Процесс измерения цвета на указанном приборе сводится к отсчету показаний гальванометров и расчету определяемых величин *x*, *y*, *z* по заранее полученным градуировочным уравнениям. Для упрощения расчета имеется специальная номограмма.

Градуировка колориметра производится по эталонным электролампам с паспортами ВНИИМ. По точности измерений данный колориметр превосходит лучшие из визуальных колориметров.

Кроме измерения цветности, этот же прибор может быть использован и для измерения силы света пиротехнических источников света, так как приемник У (желто-зеленый) по спектральной чувствительности воспроизводит кривую относительной видности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Быстров И. В. Краткий курс пиротехники, Оборонгиз, 1940.
2. Гуревич М. М., Цвет и его измерение, Изд. АН СССР, М., 1950.
3. Шкловер Д. А., Иоффе Р. С., Универсальный фотоэлектрический колориметр ВЭИ, Известия АН СССР, Отд. техн. наук № 5, 1951, стр. 667—681.
4. Оптика в военном деле, Сборник статей под ред. С. И. Вавилова, т. I, Изд. АН СССР, 1945.
5. Озолян И. Х., Оптическая железнодорожная сигнализация, Трансжелдориздат, М., 1938.
6. Солодовников В. М., Пиротехника, Оборонгиз, М., 1939.
7. Теренин А. Н., Введение в спектроскопию, «Кубуч», Л., 1933.
8. Eder U. u. Valenta K., Atlas typischer Spektren, Wien, 1924.
9. Barrow R., Caldin E., Спектроскопические наблюдения над пиротехническими пламенами, Proc. phys. Soc., 62, part. I, № 349, B., 32—39, 1949.
10. Middleton W., Фотометрия и колориметрия железнодорожных пептард, Canad. Journ. Res. 26 F., № 8, 331—39, 1948.

Глава XVII

ЗАЖИГАТЕЛЬНЫЕ СОСТАВЫ

Назначением зажигательных составов является уничтожение всевозможных горючих материалов.

Кроме того, с помощью зажигательных составов (например, термита) приводят в негодность металлические сооружения.

Особо следует выделить применение зажигательных составов по живым целям (огнеметные составы).

§ 1. Поджигаемые материалы

При помощи зажигательных составов может быть вызвано горение на воздухе ряда веществ и материалов. Однако чаще других осуществляется поджог следующих материалов:

- дерева на корню или в виде строительных материалов, топлива, деревянных строений и т. п.;
- травы и злаков на корню (посевы) или в сухом виде (фураж, зерновые склады);

- жидких нефтепродуктов в виде легкого топлива (бензин, лигроин, керосин и др.) или тяжелого топлива (нефть, мазут, тяжелые масла и др.).

Одни из указанных материалов зажигаются с трудом, другие — без особых трудностей.

Для зажигания различных по легкости воспламенения материалов должны применяться и различные зажигательные составы и средства. Для того чтобы умело и с наименьшей затратой средств осуществить поджог различных материалов, надо знать их свойства. Поэтому ниже приведены некоторые свойства дерева и других горючих материалов.

Дерево. Содержание влаги в дереве может колебаться в весьма широких пределах.

Так, сырое дерево на корню, являющееся наиболее трудно воспламеняемым материалом, содержит около 100% влаги (по отношению к весу абсолютно сухого дерева); воздушно-сухое дерево содержит от 15 до 35% влаги.

Температура воспламенения дерева находится в пределах от 300 до 400° С.

Процесс горения дерева заключается в выделении из него при нагревании летучих составных частей и их последующем сгорании.

Б. Г. Тидеман и Д. Б. Сциборский¹ следующим образом характеризуют процессы, происходящие при нагревании дерева.

При 110° С дерево подсыхает; начинают выделяться летучие вещества.

При 110—150° С происходит пожелтение дерева и более сильное выделение летучих составных частей.

При 150—230° С дерево приобретает коричневый оттенок и начинается обугливание.

При 230—300° С происходит обугливание.

Выше 300° С дерево начинает гореть.

Назначение зажигательного состава при зажжении дерева сводится к прогреву какой-то по возможности большей части деревянного сооружения до температуры 300—400° С.

Большим препятствием к этому является плохая теплопроводность дерева.

Дальнейшее распространение горения после воспламенения дерева происходит уже за счет тепла, выделяющегося при горении. Теплотворная способность 1 кг воздушно-сухого дерева составляет 4000 ккал. Температура горения дерева равняется примерно 800—1000° С. Горение дерева протекает интенсивнее при большем доступе воздуха к горящим поверхностям.

Сырое дерево зажечь очень трудно, так как очень большое количество тепла расходуется на испарение из него влаги.

Трава и злаки поддаются воспламенению значительно легче, чем дерево. Особенно легко воспламеняется сухое сено.

Жидкие нефтепродукты. Воспламеняемость жидких нефтепродуктов определяется их температурой вспышки. Бензин, лигроин и другие жидкости, имеющие низкую температуру вспышки, воспламеняются тотчас же при поднесении к ним пламени. Такие жидкости, как нефть, пиронафт и др., температура вспышки которых² значительно выше комнатной температуры, требуют для воспламенения предварительного подогрева. Следует указать, что горят не жидкости, а только их пары, и воспламенение поэтому может наступить только тогда, когда над поверхностью горючей жидкости будет создана минимальная концентрация ее паров, при которой

¹ Б. Г. Тидеман и Д. Б. Сциборский, Химия горения, 1935.

² См. табл. 9 в гл. III.

может произойти вспышка паро-воздушной смеси (табл. 66).

Поясним сказанное примером. При 0° С концентрация паров этилового спирта составляет 34 мг/л, а для значительно более летучего этилового эфира — 780 мг/л.

Концентрация паров этилового спирта при 0° С ниже указанной в табл. 66 минимальной концентрации и поэтому этиловый спирт при 0° С не воспламеняется (температура его вспышки +12° С); концентрация паров эфира при 0° С значительно превышает величину, указанную в табл. 66, и поэтому эфир безотказно воспламеняется не только при 0° С, но и при более низкой температуре (его температура вспышки —20° С).

Таблица 66
Минимальная концентрация
вещества в мг на 1 л воздуха,
необходимая для вспышки

Вещество	мг/л
Этиловый спирт	73
Ацетон	65
Бензол	49
Этиловый эфир	39
Бензин	33

§ 2. Классификация зажигательных составов и предъявляемые к ним требования

Все существующие зажигательные составы, если их рассматривать с точки зрения потребности при горении в кислороде воздуха, можно разделить на две большие группы.

I. Составы с окислителем

- 1) термиты и термитно-зажигательные составы, в которых основным окислителем является окисел металла;
- 2) составы, окислителем в которых является кислородсодержащая соль.

II. Составы без окислителя

- 1) нефтепродукты;
- 2) сплав «электрон»;
- 3) фосфор и его соединения;
- 4) прочие зажигательные вещества и смеси.

Иногда из группы II особо выделяют огнеметные смеси и вещества, самовоспламеняющиеся при соприкосновении их с водой или кислородом воздуха (металлический натрий и др.).

Все виды зажигательных составов должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Иметь по возможности более высокую температуру горения; температура горения любого зажигательного состава должна быть не ниже 800—1000° С.

2. Гореть с определенной скоростью, наиболее выгодной для воспламенения данных поджигаемых материалов.

Следует заметить, что скорость горения зажигательных составов меняется в зависимости от назначения и конструкции зажигатель-

ного изделия в весьма широких пределах; так, сгорание составов, помещаемых в зажигательные пули, происходит почти мгновенно; скорость горения запрессованных термитных составов измеряется миллиметрами в секунду; жидкие нефтепродукты горят еще медленнее.

3. Легко воспламенятся от обычных воспламенительных составов, так как применение переходных составов во многих случаях является нежелательным.

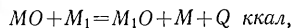
§ 3. Термиты

В 60-х годах прошлого столетия выдающийся русский ученый Н. Н. Бекетов осуществил реакцию взаимодействия между окисью бария и алюминием и этим, а также дальнейшими своими исследованиями по получению щелочных металлов действием на их соединения металлического алюминия положил начало новой отрасли металлургии — алюминотермии.



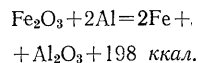
Н. Н. Бекетов (1827—1911).

Реакции, протекающие по схеме



где MO — оксид металла и M_1 — металл, применяющийся для восстановления (алюминий), были им названы алюмино-термическими реакциями, а реакционноспособные смеси оксидов металла с другим металлом получили название термитов.

В качестве примера можно привести хорошо известную реакцию горения железо-алюминиевого термита:



Алюмино-термические реакции нашли большое применение в гражданской промышленности для получения в большом количестве чистых безуглеродистых металлов: хрома, марганца и др. Железо-алюминиевый термит широко применяется для сварки черных металлов (алюмино-термическая сварка рельсов)¹.

¹ Подробнее см. Т. Э., статьи «Алюминотермия» и «Сварка».

Характерными особенностями, отличающими процесс горения термитов от горения других пиротехнических составов, являются:

- 1) отсутствие при горении газообразных продуктов реакции, что обуславливает беспламенность горения;
- 2) высокая температура реакции горения; для большинства применяемых термитов она находится в пределах 2000—2800° С;
- 3) образование при горении расплавленных огненно-жидких шлаков.

Из других качеств следует указать трудность воспламенения термитов (температура самовоспламенения всех алюминиевых термитов выше 800° С, температура самовоспламенения железо-алюминиевого термита составляет 1300° С) и большую плотность вследствие применения для их изготовления оксидов, имеющих большой удельный вес (например, Fe_2O_3 — уд. вес 5,1).

К термитам, применяющимся в качестве зажигательных составов, предъявляются следующие требования:

- 1) они должны выделять при горении максимальное количество теплоты;
- 2) должны давать высокую температуру горения;
- 3) шлаки, образующиеся при их горении, должны быть легко растекающимися, легкоплавкими и труднолетучими;
- 4) термиты должны легко воспламеняться;
- 5) должны трудно тушиться обычными огнетушительными средствами;
- 6) линейная скорость горения их должна выражаться единицами миллиметров в секунду.

Применяющееся в термитах горючее (металл) должно удовлетворять следующим требованиям:

- 1) выделять при своем сгорании максимальное количество теплоты;
- 2) образовывать при своем сгорании легкоплавкую и труднолетучую окись;
- 3) иметь большой удельный вес.

По опытам С. Ф. Жемчужного количество теплоты, выделяющееся при горении термитов, должно быть не менее 0,55 ккал на 1 г состава; в противном случае реакция горения протекает с трудом и не доходит до конца. Исходя из этого положения и учитывая то большое количество теплоты, которое должно быть затрачено на разложение оксида металла, становится очевидным, что в термитах могут быть использованы только высококалорийные горючие.

Свойства некоторых простых веществ, характеризующие возможность их применения в термитах, приведены в табл. 67.

Наиболее подходящим горючим для термитов как по калорийности и значительному удельному весу, так и по сравнительно низкой температуре плавления (2050° С) оксида является алюминий.

Применению магния, кроме экономических соображений и малого удельного веса, препятствует еще высокая температура плав-

Таблица 67

Горючие для термитов

Горючее	Уд. вес горючего	Формула окиси	Теплота образования окиси, считая на 1 г-атом кислорода	Рецепт термита		Тепловой эффект сгорания 1 г термита в ккал
				% Fe_2O_3	% горючего	
Al	2,7	Al_2O_3	131	75	25	0,93
Mg	1,7	MgO	146	69	32	1,05
Ca	1,5	CaO	152	57	43	0,93
Ti	4,5	TiO_2	109	69	31	0,57
Si	2,3	SiO_2	104	79	21	0,58
B	2,3	B_2O_3	101	88	12	0,59

ления его окиси ($2800^\circ C$); опытом установлено, что железо-магнийный термит совсем не дает жидких растекающихся шлаков.

Применение в термитах Ca, Ti, Si и B в качестве индивидуальных горючих не представляется целесообразным, но сплавы их могут представлять в этом отношении некоторый интерес.

Гольдшмидт¹ указывает, что термит, в котором в качестве горючего был взят сплав $CaSi$ (в весовом соотношении 2:1), давал весьма легкоплавкие шлаки.

Сплав $CaSi$ достаточно коррозионно устойчив в воздухе, а тепловой эффект изготовленного с его участием термита составляет 0,7 ккал/г; присутствие в термите кремния замедляет процесс горения.

Понижение температуры затвердевания шлаков происходит за счет образования силиката кальция $CaSiO_3$, имеющего температуру плавления $1512^\circ C$.

Далее Гольдшмидт указывает также на особую легкоплавкость шлаков, получающихся при сгорании смеси двух термитов — железо-алюминиевого и железо-кальциевого, взятых в весовом соотношении 60:40. Тепловой эффект такой смеси составляет 0,9 ккал/г. Соединение $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ плавится при температуре около $1400^\circ C$.

Алюмосиликаты, образующиеся при горении железо-алюминиевого термита, содержащего кремний, имеют более высокую температуру плавления. Так, силлиманит $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ плавится при $1816^\circ C$ ².

Окисел, применяющийся для изготовления термитов, должен удовлетворять следующим требованиям:

1) иметь минимальную теплоту образования;

¹ K. Goldschmidt, *Aluminothermie*, Leipzig, 1925.

² Б. С. Швецов, Введение в химию кремния, Химиздат, 1936.

2) содержать достаточное количество кислорода (не менее 25—30%);

3) иметь по возможности больший удельный вес;

4) восстанавливаться в металл, имеющий низкую температуру плавления и высокую температуру кипения.

Свойства некоторых окислов приведены в табл. 68.

Таблица 68

Свойства некоторых окислов

Окись	Теплота образования на 1 г-атом кислорода	Содержание кислорода в окисле в %	Уд. вес окисла	Рецепт термита		Тепловой эффект сгорания 1 г термита в ккал
				содержание окисла в %	содержание алюминия в %	
B_2O_3	101	69	1,8	56	44	0,73
SiO_2	104	53	2,2	63	37	0,56
Cr_2O_3	90	32	5,2	74	26	0,60
MnO_2	62	37	5,0	71	29	1,12
Fe_2O_3	65	30	5,1	75	25	0,93
Fe_3O_4	66	28	5,2	76	24	0,85
CuO	38	20	6,4	81	19	0,94
Pb_3O_4	43	9	9,1	90	10	0,47

Данные о свойствах продуктов восстановления окисей см. в гл. II и III. Хром плавится при $1800^\circ C$, кипит при $2300^\circ C$. Медь плавится при $1083^\circ C$, кипит при $2360^\circ C$.

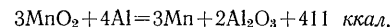
Окиси элементов с малым атомным весом мало пригодны к употреблению в термитах вследствие того, что они имеют значительную теплоту образования и малый удельный вес.

Применению окислов металлов с большим атомным весом (например, Pb_3O_4) препятствует малое содержание в них кислорода; термиты, изготовленные с их участием, содержат мало горючего и выделяют при сгорании недостаточное количество тепла.

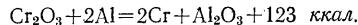
Наиболее целесообразным следует считать применение в термитах окислов металлов, имеющих средний атомный вес [примерно от 40 до 80 (см. табл. 68)].

Окись меди в присутствии соответствующих восстановителей весьма легко отдает свой кислород; горение медно-алюминиевого термита протекает с большими скоростями и напоминает собой взрыв.

Выделяющийся при горении марганцево-алюминиевого термита металлический марганец имеет по сравнению с железом более низкую температуру кипения ($2000^\circ C$); при горении происходит его бурное испарение:



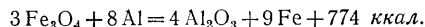
Хромово-алюминиевый термит горит сравнительно медленно, но выделяет при горении значительно меньшее количество тепла, чем другие термиты:



Наиболее приемлемым со всех точек зрения следует считать применение в качестве зажигательного состава железо-алюминиевого термита.

Добавление SiO_2 (песка) в железо-алюминиевый термит несколько снижает температуру затвердевания его шлаков за счет образования сплава FeSi , но при этом несколько понижается и калорийность термита. Температура плавления сплава FeSi , содержащего 22% Si , составляет 1250°C .

Для изготовления железо-алюминиевого термита чаще применяют не окись железа (Fe_2O_3), а железную окалину Fe_3O_4 (закись-окись железа). Уравнение реакции горения термита в этом случае следующее:



76% 24% 45% 55%

Одним из недостатков железо-алюминиевого термита следует считать малую текучесть и быстрое затвердевание образующихся при его горении шлаков.

Порошкообразный железо-алюминиевый термит имеет гравиметрическую плотность 1,8—2,0, спрессованный (с добавкой нескольких процентов цементатора) — 3—3,4.

На прессах большой мощности, позволяющих осуществить давления порядка 3000—6000 кг/см^2 , термит хорошо спрессуется и без добавки цементатора; спрессованный термит имеет большую механическую прочность.

Для изготовления термита берут железную окалину и порошок алюминия грубо измельченные (сито № 8—10); присутствие пыли не допускается, так как наличие ее сильно ускоряет процесс горения термита.

Образцы термита обычного измельчения без запрессовки весом в 1 кг сгорают за 15—20 сек.; те же образцы, но спрессованные под давлением 200 кг/см^2 , сгорают за 35—50 сек.¹

По сообщению А. П. Горлова термитный брикет весом в 1 кг , имеющий форму цилиндра высотой 15,5 см и диаметром 5,5 см , сгорает за 40 сек. По его же сообщению 50 г термита проплавляют лист железа толщиной в 2 мм в течение нескольких секунд.

Чистый железо-алюминиевый термит, не содержащий добавок, невзрывчат, не чувствителен к прострелу пулей и весьма мало чувствителен как к механическим, так и к тепловым воздействиям. Воспламенение железо-алюминиевого термита нельзя осуществить

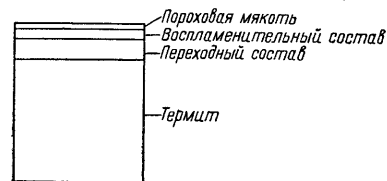
ни при помощи спичек, ни от стопа, ни от обычных воспламеняющих составов.

Для воспламенения порошкообразного термита предложено несколько различных смесей. Все они содержат в качестве горючего магниевый порошок или тонкоизмельченную алюминиевую пудру.

Воспламенятельные смеси:

MnO_2	68,0%	BaO_2 . . .	88%	SiO_2 . . .	55%
Алюминиевого порошка . . .	7,5%	Магния . .	12%	Магния . .	45%
Алюминиевой пудры	7,5%				
Магниевого порошка	17%				

Кроме того, для воспламенения порошкообразного термита можно применять обычные осветительные составы.



Фиг. 44. Схема воспламенения спрессованного термита.

Спрессованный термит воспламеняется значительно труднее порошкообразного; для его воспламенения применяют переходные составы, содержащие 40—60% термита (см. фиг. 44).

§ 4. Термитно-зажигательные составы

Термитно-зажигательными составами в отличие от термитов называются многокомпонентные смеси, содержащие наряду с термитом и другие вещества (добавки). Содержание термита в таких термитных составах составляет чаще всего 50—80%.

Введение в термит различных добавок имеет целью увеличить его тепловой эффект, создать пламя при его горении, облегчить воспламенение термита, ускорить или замедлить процесс его горения, придать прочность спрессованным термитным составам.

В качестве примера термитного состава, содержащего дополнительный окислитель — соль, можно привести рецепт смеси, употреблявшейся для снаряжения зажигательных АБ:

Нитрата бария	26%
Окалины	50%
Алюминия	24%

¹ В. Жилко, Зажигательные бомбы, Воениздат, 1940.

Реакцию горения этого состава можно представить уравнением

$$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 9\text{Al} + 2,2\text{Fe}_3\text{O}_4 = 4,5\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{BaO} + 0,3\text{FeO} + 6,3\text{Fe} + \text{N}_2.$$

Тепловой эффект реакции сгорания этого состава $q = 1,10 \text{ ккал/г}$, $v_0 = 22,3 \text{ см}^3/\text{с}$, что будет соответствовать образованию при горении состава 2,5% по весу газообразных продуктов и 97,5% твердых шлаков.

При горении такого состава может образовываться баритовая шпинель $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, представляющая собой весьма тугоплавкое соединение (температура плавления $2000 \pm 40^\circ \text{C}$)¹.

Для снаряжения русских 76-мм снарядов употреблялся прессованный термитно-зажигательный состав:

Нитрата бария	44%
Нитрата калия	6%
Окиси железа	21%
Алюминия	13%
Магния	12%
Связующих веществ	4%

Количество газообразных продуктов, выделяющихся при горении такого состава, больше; температура вспышки состава находится в пределах $600\text{—}700^\circ \text{C}$.

Добавка нитратов в термит повышает его тепловой эффект, придает ему некоторую пламенность при горении и снижает температуру его вспышки, но вместе с тем делает состав более чувствительным к механическим воздействиям.

Из других окислителей — солей в термитные составы могут вводиться также сульфаты бария или калия.

В качестве связующих веществ в термитные составы вводят серу, жидкое стекло или органические цементаторы — смолы.

Сгорание термитов, содержащих серу, сопровождается образованием пламени вследствие частичного сгорания серы в SO_2 ; получающиеся шлаки более легкоплавки и текучи, так как наряду с окисью алюминия они содержат сернистые соединения (табл. 69).

Как указывает А. П. Горлов, для равномерного смешения термита с расплавленной серой во избежание комкования требуется нагрев компонентов до температуры $120\text{—}140^\circ \text{C}$ и устранение возможности их быстрого охлаждения при смешении. Последнее обстоятельство делает работу по уплотнению термитов весьма трудоемкой и требующей большой осторожности.

Введение в термитные составы в качестве цементатора жидкого стекла (15%-ный водный раствор силикатов натрия или калия) вызывает необходимость последующей сушки состава. Растворы силикатов натрия или калия имеют резкощелочную реакцию и при сушке может наблюдаться весьма энергичная коррозия алюминия-

¹ Температура затвердевания эвтектической смеси $\text{BaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ равна 1875°C .

Таблица 69
Свойства сернистых соединений

Соединение	Молекулярный вес	Теплота образования в ккал/г.-моль	Температура плавления в $^\circ \text{C}$	Примечание
Al_2S_3	150	140	1100 ± 10	Разлагается водой с образованием H_2S
MgS	56	84	—	То же
CaS	72	111	—	"
FeS	88	23	1193	Не растворим в воде
MnS	87	44	—	Трудно растворим в воде
SiS_2	92	34	—	"

вого порошка, сопровождающаяся в некоторых случаях значительным разогреванием состава (до 100°C).

Из органических цементаторов в термитно-зажигательных составах применяют: асфальты, канфоль, олифу, бакелит и др.

§ 5. Зажигательные составы с окислителями — солями

Такие зажигательные смеси, как, например: 1) 53% нитрата калия, 42% серы, 5% древесного угля, или 2) 80% нитрата калия, 20% асфальта, мало эффективны и пригодны лишь для зажигания легковоспламеняющихся материалов.

Значительно более эффективными являются смеси с большим содержанием порошков магния или алюминия:

1	2	3
Нитрата калия 65%	Перхлората калия 66%	Перхлората калия 50%
Алюминия 26%	Алюминия 34%	Магния 50%
Древесного угля 9%		

Обычно термитно-зажигательными составами снаряжаются крупные изделия (снаряды среднего калибра, авиабомбы): составы же с окислителями — солями более пригодны для снаряжения ими малокалиберных снарядов или зажигательных пуль, предназначенных для зажигания жидкого топлива. Составы, подобные смеси 3, совсем не дают при своем сгорании жидких шлаков, и зажигательное действие их основано исключительно на непосредственном воздействии пламени.

Требования, предъявляемые к составам такого типа, сводятся к следующему:

¹ Смесь 73% Al_2S_3 и 27% Al_2O_3 плавится при 997°C

- луч пламени, образовавшегося при их сгорании, должен ладать максимальной температурой и иметь наибольшую длину;
- воздействие пламени на жидкое горючее должно происходить в течение не слишком короткого промежутка времени (например, десятых долей секунды).

Приведение в действие таких составов может осуществляться как от механического импульса (удар о броню), так и подрывом при помощи помещаемых в том же изделии взрывчатых веществ. В последнем случае горение составов может происходить с весьма большими скоростями, выражающимися десятками, сотнями и даже тысячами метров в секунду.

Как своеобразные зажигательные смеси, можно рассматривать и смеси ВВ с алюминиевым порошком или пудрой.

Во время второй мировой войны было установлено, что зажигательное действие ВВ от добавления к нему порошков металлов сильно повышается.

В качестве примера можно привести взрывчатую смесь для немцевки 20-мм снарядов: 76% тексогена, 20% алюминия, 4% флегматизатора.

§ 6. Жидкие нефтепродукты и отвержденные горючие

Жидкие нефтепродукты во время второй мировой войны нашли большое применение в различных зажигательных изделиях. Так, например, зажигательные бомбы наполнялись нефтью, мазутом, керосином, бензином и другими нефтепродуктами. В некоторых случаях с целью увеличения времени горения и уменьшения распыления указанных жидкостей ими пропитывалась вата, хлопок или хлопчатобумажные концы.

Главными достоинствами жидких нефтепродуктов при их применении в качестве зажигательных веществ являются:

- большой тепловой эффект (1 г керосина дает при сгорании 10 ккал, термит — 0,8 ккал);
- образование при горении большого пламени, а следовательно, и создание большого очага пожара;
- малая скорость горения;
- сравнительно низкая стоимость и достаточно широкая сырьевая база.

Недостатками их являются:

- низкая температура горения (700—900° С, термит развивает при горении температуру 2400° С);
- малый удельный вес (0,7—0,8, плотность спрессованного термита составляет 3—3,4);
- отсутствие твердых продуктов сгорания — шлаков;
- чересчур большая подвижность и растекаемость;
- излишняя легкость испарения, следствием чего является бурный процесс горения при сообщении жидкости достаточно мощного теплового импульса.

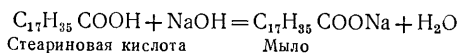
Два последних недостатка можно в значительной мере устранить, если применять жидкие нефтепродукты в так называемом отвержденном виде.

Отвержденными горючими называют горючие жидкости (углеводороды), превращенные путем соответствующей обработки в студнеобразное состояние.

Отвержденное горючее как самостоятельно, так и в комбинации с термитом может применяться для наполнения тяжелых бомб, предназначенных для поджога крупных деревянных строений (фиг. 45).

Одним из возможных способов получения отвержденных горючих является растворение в соответствующих нефтепродуктах при подогреве некоторого количества стеариновой кислоты с последующей обработкой полученного раствора спиртовым раствором едкого натра.

Протекающая при смешении этих двух растворов реакция может быть выражена уравнением



Горячую жидкость через шланги разливают в корпус зажигательных бомб, где по охлаждению происходит ее превращение в студнеобразную массу.

По указанному способу получают «твердую нефть», «твердый керосин» и т. п.

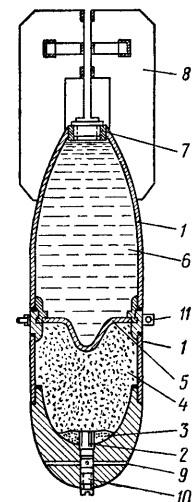
На практике для получения отвержденных горючих можно воспользоваться не стеариновой кислотой, а техническим стеарином, представляющим собой смесь стеариновой и пальмитиновой кислот.

Пальмитиновая кислота $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ имеет температуру плавления 62° и температуру кипения 268° С.

Стеариновая кислота $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ имеет температуру плавления 71° С, температуру кипения 359—383° С (при обычном давлении); уд. вес ее 0,94.

К отвержденным горючим предъявляются следующие специальные требования:

- малая летучесть;
- легкость воспламенения;
- максимальный тепловой эффект;
- высокая температура горения;
- постоянство при перевозках и при хранении;



Фиг. 45. Зажигательная бомба комбинированного снаряжения ЗАБ-50.

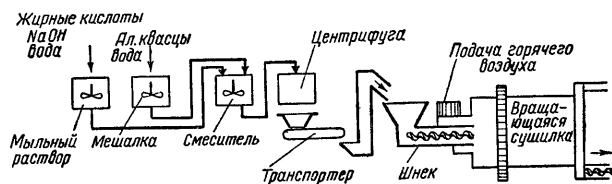
1 — корпус; 2 — воспламеняющая звездка; 3 — переходный состав; 4 — термитно-зажигательный основной состав; 5 — диафрагма; 6 — отвержденное горючее; 7 — донная пробка; 8 — стабилизатор; 9 — газотightное отверстие; 10 — очко под взрыватель

6) отсутствие явлений синерезиса при резких колебаниях температуры ($-30 \div +40^\circ \text{C}$).

Отвержденные обычным способом бензин и керосин легко воспламеняются от горящей спички.

Калорийность отвержденного горючего близка к калорийности соответствующего нефтепродукта, но все же несколько ниже, особенно в том случае, если количество отверждающих добавок превышает 10—15% от общего веса горючего. Температура плавления отвержденных горючих составляет $\sim 60^\circ \text{C}$, удельный вес их близок к удельному весу соответствующего нефтепродукта.

Другим видом отвержденного горючего является «загущенное» горючее.



Фиг. 46. Схема получения напалма.

В США загущенное горючее получило название напалм.

Это наименование присвоено там как загущенному горючему, так и загущающему его порошку.

Загущающий порошок — напалм представляет собой смесь алюминиевых солей олеиновой, нафтеновой и других органических кислот.

Сырьем для его изготовления являются¹:

1. Олеиновая кислота, нафтеновая кислота и жирная кислота кокосового масла.

2. Водный раствор NaOH.

3. Водный раствор алюминиевых квасцов.

При смешении этих веществ (фиг. 46) происходит осаждение алюминиевых солей; полученная суспензия центрифугируется, в результате чего содержание воды в ней уменьшается до 35%.

Затем влажный напалм подается во вращающуюся сушилку, где подвергается действию горячего воздуха, имеющего температуру около 160°C . После сушилки содержание воды в напалме будет 0,4—0,8%.

Сухой напалм измельчается в порошок на мельницах. Порошок напалм употребляется для загущения gasoline; количество вводимого в gasoline напалма в зависимости от требуемой степени за-

¹ Приводимая ниже схема изготовления напалма взята из журнала Chem. Age, 58, № 11, 162—63, 1951.

гущения составляет от 4 до 11%. Загущенный gasoline используетсЯ как для целей огнеметания, так и для заполнения корпусов зажигательных бомб. Отличительными свойствами загущенного горючего напалма являются значительная вязкость и липкость, что делает его подходящим средством для поджога деревянных строений.

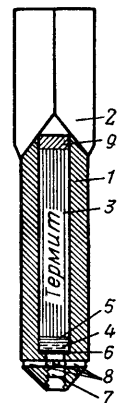
Напалм широко применялся американскими войсками при их варварском нападении на мирный корейский народ для массового уничтожения корейских деревень и сел.

§ 7. Сплав «электрон»

Легкий сплав «электрон» содержит около 90% магния, а также алюминий, цинк, марганец и другие металлы.

Примерный состав электрона для изготовления корпусов зажигательных бомб следующий:

1	
Магния	90,5%
Алюминия	8%
Цинка и марганца	1,5%
2	
Магния	93,8%
Алюминия	0,5%
Медь	0,2%
Цинка	5,1%
Кремния	0,2%
Железа	0,6%



Фиг. 47. Немецкая 1-кг электронная бомба.

1—электронный корпус; 2—стабилизатор; 3—термитное снаряжение; 4—промежуточный состав; 5—переходный состав; 6—воспламеняющий состав; 7—очко взрывателя; 8—газотворящее отверстие; 9—электронная пробка на винтовой резьбе, запирающая термитное снаряжение.

Сплав электрон имеет уд. вес 1,80—1,83 и обладает высокими механическими качествами. Температура плавления его $630—635^\circ \text{C}$. Он вполне стоек по отношению к щелочным растворам, но легко корродирует под действием даже слабых растворов кислот или аммониевых солей. При сгорании электрон развивает высокую температуру (до 2000°C) и выделяет значительное количество тепла ($\sim 6 \text{ ккал/г}$).

Как зажигательное средство электрон применяется для изготовления различных зажигательных изделий и в первую очередь для изготовления корпусов мелких авиабомб (весом около 1 кг).

Электрон в этих изделиях горит за счет кислорода воздуха. При этом образуется небольшое, ослепительно яркое белое пламя и выделяется некоторое количество белого дыма окиси магния.

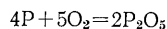
Воспламенение электрона осуществляется при помощи спрессованных или порошкообразных термитов или термитно-зажигательных составов, помещаемых внутри корпусов электронных бомб (фиг. 47).

На основании термохимических соображений можно предполагать, что окисление электрона может при горении его осуществляться не только за счет кислорода (и азота) воздуха, но и за счет кислорода, содержащегося в соприкасающейся с ним древесине.

§ 8. Фосфор и его соединения

Фосфор, его растворы и соединения применяются обычно для зажигания легковоспламеняющихся материалов.

Основное преимущество белого фосфора перед другими зажигательными веществами заключается в том, что он в мелкоиздробленном состоянии самовоспламеняется и сгорает на воздухе:



При сгорании образуется желтовато-белая пламя и выделяется большое количество весьма устойчивого на воздухе белого дыма — пятиоксида фосфора.

Как указывает А. П. Горлов, фосфорные мины или ручные гранаты оказались весьма эффективными в окопной борьбе. Взрыв таких мин, создавая большое количество дыма, действует на противника деморализующе. Мельчайшие брызги расплавленного горящего фосфора, прожигая одежду и поражая тело, наносят тяжчайшие поражения коже.

Белый фосфор представляет собой мягкое воскоподобное вещество бледножелтого цвета. Уд. вес его 1,83, температура плавления 44° С, температура кипения 290° С.

Основными недостатками белого фосфора как зажигательного вещества являются низкая температура горения (не выше 1000° С), а также трудности, возникающие при снаряжении им соответствующих изделий; заливка белого фосфора в зажигательные изделия во избежание его самовоспламенения должна производиться под водой.

Следует также отметить, что белый фосфор очень ядовит (доза 0,1 г белого фосфора является смертельной).

Значительно менее активный красный фосфор весьма редко применяется в качестве зажигательного вещества. В некоторых случаях, однако, зажигательные изделия снаряжаются смесью красного и белого фосфора.

Растворы фосфора. Лучшим растворителем для белого фосфора является сероуглерод (100 г насыщенного раствора при 0° С содержат 81 г фосфора); кроме того, белый фосфор хорошо растворим во многих органических растворителях, например в бензоле, скипидаре и др.

При испарении раствора фосфора в CS_2 (весьма летучем растворителе) остающиеся на обитом предмете мельчайшие частицы фосфора легко воспламеняются на воздухе и поджигают окружающие их пары сероуглерода.

Для замедления процесса горения в раствор фосфора в сероуглероде добавляют иногда жидкие нефтепродукты, дегтярное масло, нитросоединения и другие вещества.

Красный фосфор в сероуглероде не растворим.

Соединения фосфора. Из соединений фосфора чаще других применяются в качестве зажигательных веществ сульфиды фосфора и в первую очередь сесквисульфид P_4S_3 .

Некоторые свойства сульфидов фосфора показаны в табл. 70.

Свойства сульфидов фосфора

Таблица 70

Формула соединения	Содержание фосфора в %	Удельный вес	Температура		Примечание
			плавления в °С	кипения в °С	
PS_8	19,0	—	314	—	Существование соединений PS_6 и P_4S_5 многими авторами не признается достаточно достоверным ¹
P_4S_{10}	27,9	2,06	290	514	
P_4S_7	35,6	2,19	310	523	
P_4S_5	43,7	—	296	—	
P_4S_3	56,3	2,09	172	408	

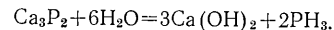
P_4S_3 хорошо растворяется в CS_2 (100 г CS_2 при 0° С растворяют 27 г P_4S_3) хуже — в бензине. Чистый P_4S_3 при комнатной температуре устойчив по отношению к воде, в кипящей воде разлагается с выделением сероводорода.

Высшие сульфиды P_4S_7 и P_4S_{10} не устойчивы по отношению к воде (разлагаются с выделением H_2S); хуже, чем P_4S_3 , растворяются в сероуглероде и других растворителях.

При смешении при комнатной температуре белого фосфора с серой образуется жидкий сплав; содержание фосфора в эвтектике, затвердевающей при температуре —7° С, составляет примерно 75%.

Сплав P_4S_3 с фосфором дает эвтектику, затвердевающую при —40° С. На фиг. 48 показана диаграмма состояния: сера—фосфор по данным Жерана².

Фосфиды. Фосфид кальция в сухой атмосфере совершенно устойчив, во влажном же воздухе или при смачивании водой он разлагается на гидрат окиси кальция и фосфористый водород:



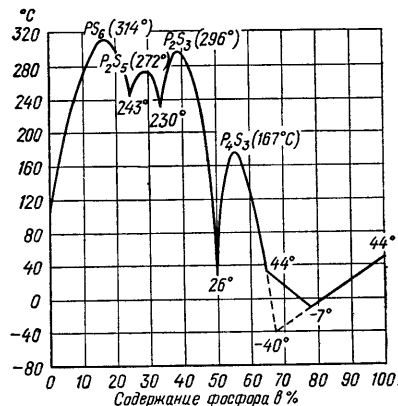
Фосфористый водород ввиду наличия в нем, кроме PH_3 , еще и других фосфинов (P_2H_2) самовоспламеняется на воздухе.

¹ Ср. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, М., 1952, стр. 395.

² Compt. rend., 142, 398, 1906.

По внешнему виду Ca_3P_2 представляет собой красно-бурые кристаллы, уд. вес 2,5.

В настоящее время фосфид кальция чаще применяется не в качестве зажигательного вещества, а для снаряжения им специальных сигнальных изделий во флоте.



Фиг. 48. Диаграмма состояния соединений и сплавов сера — фосфор.

Фосфид магния по своим свойствам аналогичен фосфиду кальция, но при своем разложении водой выделяет несколько большее количество тепла.

§ 9. Огнеметные смеси

Огнемет нашел боевое применение впервые во время первой империалистической войны в 1915 г. С помощью огнеметов выбрасывали струю пламени. Дальность действия огнеметной струи не превышала 40 м.

Во второй мировой войне в 1940 г. немцы также использовали огнеметы. Радиус действия огнеметной струи, выбрасываемой легким танком (фиг. 49), составлял по сообщениям иностранной печати, 50—75 м.

К огнеметным жидкостям должны быть предъявлены следующие требования:

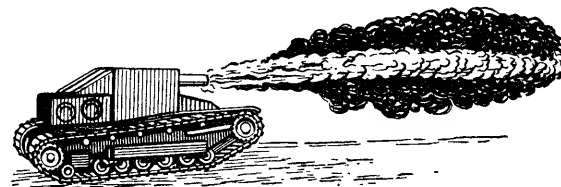
- 1) жидкость должна иметь возможно больший удельный вес (для обеспечения необходимой дальности действия струи);
- 2) должна безотказно воспламеняться от соответствующего запального приспособления;
- 3) развивать при своем сгорании максимальную температуру;

4) не должна слишком быстро гореть на воздухе (при быстром горении лишь незначительное количество ее достигнет цели).

В качестве огнеметных жидкостей чаще всего употребляются смеси различных жидких углеводородов или масел.

Так, например, в США употреблялась для огнеметания смесь следующего состава: 70% солярового масла (уд. вес 1,04) и 30% сырого бензина (уд. вес 0,76). Другая огнеметная смесь содержала 25% бензина, 25% керосина и 50% нефти.

Также использовались для целей огнеметания и загущенные горючие жидкости типа напалма.



Фиг. 49. Выстрел огнеметного танка.

Раствор фосфора в CS_2 в качестве огнеметной жидкости не нашел значительного применения.

Температура пламени, образующегося при горении огнеметной струи из жидких нефтепродуктов, не превышает 700—900° С.

Согласно патентным сообщениям¹ повышение температуры в пламени огнеметной струи может быть достигнуто введением в нефтепродукты значительного количества магниевого порошка (до 50—60%) и одновременно добавлением 10% безводного сульфата натрия.

Воспламенение огнеметной струи осуществляется при помощи специального запального патрона.

§ 10. Прочие зажигательные вещества и смеси

Из простых веществ, кроме магния и фосфора, в качестве зажигательных веществ нашли применение щелочные металлы — калий и особенно натрий.

Основное преимущество металлического натрия перед другими зажигательными веществами заключается в том, что он бурно реагирует с водой, выделяя водород:



¹ Брнт. патент 656089, 1951.

При известных условиях водород может образовать с воздухом гремучую смесь, при взрыве которой частицы воды и горящего щелочного металла разбрасываются во все стороны и увеличивают число очагов пожара.

Недостатками щелочных металлов как зажигательных веществ являются: 1) малый удельный вес (натрия — 0,97; калия — 0,86) и 2) значительная инертность по отношению к сухому воздуху.

Щелочные металлы в сухом воздухе зажигаются с трудом и, даже загоревшись, легко могут потухнуть.

Температура горения щелочных металлов на воздухе невысока (не более 1000° С).

Щелочные металлы в зажигательных изделиях применяются исключительно в комбинации с другими зажигательными веществами или составами: фосфором, жидкими нефтепродуктами, отвержденным горючим и термитом.

Технология снаряжения зажигательных изделий металлическим натрием или калием несколько осложняется тем обстоятельством, что эти металлы во избежание их окисления во влажном воздухе приходится хранить в керосине.

Металлический натрий плавится при 98° С, кипит при 877° С; металлический калий плавится при 63° С, кипит при 762° С.

Эвтектический сплав металлического натрия и калия представляет собой жидкость с содержанием натрия в сплаве 24%, затвердевающую при 12,6° С.

§ 11. Методы испытания зажигательных составов

Передача тепла зажигаемому предмету осуществляется при горении зажигательного состава как при помощи твердых или жидких расплавленных шлаков, так и непосредственным воздействием пламени. Суммарное количество тепла, переходящее от горящего зажигательного состава к зажигаемому предмету, будет зависеть:

- 1) от средней разности между температурой шлаков и пламени зажигательного состава и температурой зажигаемого предмета Δt_m ;
- 2) от поверхности соприкосновения шлаков и пламени с зажигаемым предметом F ;
- 3) от времени их соприкосновения t ;
- 4) от коэффициента теплопередачи от продуктов горения зажигательного состава к зажигаемому материалу k :

$$Q = k \cdot \Delta t_m \cdot F \cdot t. \quad (1)$$

В некоторых случаях полезно выделить отдельно количество тепла Q' , передающееся зажигаемому предмету при помощи твердых или жидких шлаков, и количество тепла Q'' , передающееся зажигаемому предмету газообразными продуктами реакции — пламенем:

$$Q = Q' + Q'', \quad (2)$$

$$Q = k' \cdot \Delta t'_m \cdot F' \cdot t' + k'' \cdot \Delta t'' \cdot F'' \cdot t''. \quad (3)$$

Обычно для составов, дающих при сгорании сколько-нибудь значительное количество шлаков, Q' значительно больше Q'' ; это означает, что большая доля тепла передается зажигаемому предмету шлаками, а не пламенем. Происходит это потому, что

$$k' > k'' \text{ и } t' > t''.$$

Ввиду того, что коэффициент k для случая теплопередачи от продуктов горения зажигательных составов к дереву и другим зажигаемым материалам неизвестен, проведение каких бы то ни было тепловых расчетов на основании приведенных формул не представляется возможным.

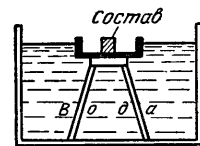
Кроме общего количества тепла, сообщаемого поджигаемому материалу, весьма большое значение имеет также «тепловой напор», т. е. количество тепла, передающееся от состава к поджигаемому материалу в единицу времени $\frac{Q}{t}$ ккал/сек. Очевидно, что «тепловой напор» при горении термита будет значительно больше, чем, например, при горении отвержденного горючего.

Экспериментальное определение эффективности зажигательных составов может сводиться к определению количества тепла, отдаваемого 1 г состава при его сгорании плоской поверхности какого-либо материала. Для получения результатов, близких к истине, желательно, чтобы теплопроводность выбранного материала была близка к теплопроводности поджигаемых материалов (например, дерева).

Величина так называемой граммовой теплоотдачи состава будет, конечно, в значительной мере зависеть от условий испытания (от материала плиты, навески состава, его расположения на плите), и поэтому можно сравнивать только результаты, полученные при одних и тех же условиях. На фиг. 50 схематически показано устройство калориметра для определения «граммовой теплоотдачи зажигательных составов».

Я. М. Паушкин определил граммовую теплоотдачу ряда спрессованных зажигательных составов и горючих веществ при сжигании их в открытой стальной чашке, помещенной в калориметр. Эти данные, представляющие значительный интерес и дающие возможность количественного сравнения эффективности зажигательных составов, приведены в табл. 71.

Параллельно с этими опытами Я. М. Паушкиным были проведены испытания по сжиганию наиболее эффективных зажигательных веществ и составов на плоском деревянном предмете, помещенном в калориметрический сосуд. Несмотря на то, что, как указывает сам автор, эти данные следует рассматривать как ориентировочные вследствие некоторого выгорания дерева, они являются весьма интересными, так как дают представление о количестве



Фиг. 50. Схема устройства калориметра.

Таблица 71

№ по пор.	Состав или вещество	Теплоотдача в стальной чашечке в ккал/г	Общее тепло-содержание состава в ккал/г	Коэффициент полезного использования тепла в %
1	KNO ₃ +Mg	0,17	1,8	10
2	Ba(NO ₃) ₂ +Mg	0,49	1,6	31
3	KClO ₄ +Mg	0,42	2,4	17
4	BaO ₂ +Mg	0,33	0,5	63
5	Fe ₂ O ₃ +Mg	0,62	1,1	60
6	Fe ₂ O ₃ +Al	0,63	0,9	75
7	Cr ₂ O ₃ +Al	0,48	0,6	80
8	MnO ₂ +Al	0,47	1,1	42
9	Магний	1,90	6,1	30
10	Керосин	1,50	10,0	15

Примечание. Компоненты составов взяты в стехиометрических соотношениях.

тепла, передающегося от зажигательных веществ в реальных условиях (табл. 72).

Таблица 72

№ по пор.	Зажигательное вещество или состав	Теплоотдача на дереве в ккал/г	Коэффициент полезного использования тепла в %
1	Железо-алюминиевый термит	0,15	17
2	Керосин	0,40	4
3	Магний	0,50	8

Из табл. 71 и 72 видно, что наиболее эффективными зажигательными веществами по граммовой теплоотдаче являются магний (или электрон), нефтепродукты и затем железо-алюминиевый термит.

Из других специальных лабораторных испытаний, имеющих целью выяснить эффективность зажигательных составов, И. И. Вернидуб и В. А. Сухих указывают на следующие:

1) определение количества твердых шлаков (в процентах от первоначального веса состава), остающихся на поверхности зажигаемого материала;

2) определение растекаемости шлаков — измерение площади, занимаемой шлаками после сжигания определенной навески состава на горизонтальной и наклонной плоскостях;

3) определение температуры затвердевания шлаков; для легкоплавких шлаков (температура плавления меньше 1500°С) это определение можно провести при помощи термоэлектрического пирометра (термопары);

4) определение размеров пламени, получающегося при сгорании состава (фотографирование пламени);

5) испытание зажигательных составов на непосредственное воспламенение ими соответствующих видов горючих материалов (жидкого топлива и др.).

Для некоторых видов зажигательных составов (например, термитов) иногда проводят испытания на проплавление железных листов определенной толщины и на приплавление шлаков к соответствующим металлическим изделиям.

§ 12. Тушение зажигательных составов

Тушение пожаров, возникающих после сгорания зажигательных составов, можно в большинстве случаев осуществить обычными огнетушительными средствами. Тушение самих зажигательных составов весьма затрудняется малым временем горения современных зажигательных средств (не более 5—10 мин.) и поэтому успех операции в значительной мере зависит от своевременности начала тушения.

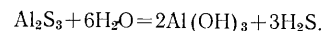
При тушении термитно-зажигательных составов малыми количествами воды может происходить ее разложение и образование взрывоопасных смесей водорода с воздухом.

Но экспериментальным путем установлено¹, что подаваемая в большом количестве под давлением сильной струей вода является лучшим средством тушения термитно-зажигательных и электронных бомб, так как в этом случае она вызывает резкое местное понижение температуры и прекращает процесс горения.

Термитно-зажигательные и электронно-зажигательные бомбы весом до 5 кг можно тушить, просто затопляя их в возможно большем количестве воды.

Для ограничения действия зажигательных бомб следует применять песок.

При тушении термитных составов, содержащих серу, следует учесть, что при действии на горящий состав воды происходит выделение больших количеств сероводорода:



¹ А. П. Горлов, Зажигательные средства, их применение и борьба с ними, гл. V, 1943.

При тушении металлического натрия или калия применение воды или водных растворов недопустимо. Самыми надежными средствами для их тушения являются песок или сухая сода.

Для тушения фосфора лучшими средствами являются водные растворы KMnO_4 или CuSO_4 . Действие раствора KMnO_4 основано на образовании на поверхности фосфора защитного покрова двуокиси марганца; при действии же раствора медного купороса образуется весьма плотный защитный слой металлической меди.

Тушение отвержденных горючих осуществляется теми же средствами, что и тушение жидких углеводородов. Наиболее пригодными являются густопенные огнетушители, распыленная вода, а также концентрированные водные растворы аммонийных солей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горлов А. П., Зажигательные средства, их применение и борьба с ними, 1943, изд. Наркомхоза РСФСР, М.—Л., 1943.
2. Демидов П. Г., Основы горения веществ, изд. Министерства Коммунального хозяйства РСФСР, М., 1951.
3. Алюминотермия. Статья во втором издании БСЭ, том 2, 1950.
4. Карасев М., Термит и термитная сварка рельсов, Гострансиздат, М., 1936.
5. Знаменский Н. П. и Шубников А. П., Производство желтого и красного фосфора, ОНТИ, М., 1938.
6. Новый способ получения напалма, Chem. Eng. 58, № 11, 162—63, 1951.
7. Mellor J., A comprehensive treatise on inorganic and theoretical Chemistry, London—New-York, 1942—47.

Глава XVIII

СОСТАВЫ МАСКИРУЮЩИХ ДЫМОВ

§ 1. Общие сведения об аэрозолях

В истинных растворах частицы растворенного вещества состоят из отдельных молекул, атомов или ионов; в коллоидных же системах число входящих в частицу атомов или молекул измеряется многими сотнями и тысячами.

Коллоидные системы состоят из дисперсионной среды и раздробленного в ней вещества — дисперсной фазы.

В том случае, если дисперсионной средой является воздух, коллоидная система носит название аэрозоля.

Если находящаяся в воздухе дисперсная фаза представляет собой жидкость, то такая система называется туманом, если же дисперсная фаза находится в твердом состоянии, то такой аэрозоль называют дымом.

Следовательно, дымом называется тончайшая взвесь твердого вещества в воздухе. Размеры частиц различных дымов и туманов находятся в пределах от 10μ до $1 m\mu$ (от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-7}$ см).

Радиус частиц аэрозолей, применяемых для маскирующего дымообразования, колеблется в более узких пределах — от $8 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-5}$ см.

Пылью обычно называют взвесь в воздухе более крупных частиц твердого вещества размером от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ см.

В промышленности дымы представляют собой в большинстве случаев вредное явление и изучаются главным образом с целью найти способы их удаления; удаление дымов осуществляется или с помощью сильного электрического поля или при помощи разнообразных фильтров.

В военной технике дымы и туманы находят применение для создания нейтральных маскирующих завес; цветные дымы употребляются для целей дневной сигнализации.

Концентрация дымов и туманов может выражаться двумя способами:

- 1) по весу в г на $1 m^3$ (или в мг на $1 л$) — C_p ;
- 2) по количеству частиц дыма или тумана, приходящихся на единицу объема (на $1 мл$), — C_N ; последняя величина называется частичной концентрацией.

Весовая концентрация C_p дымов, применяемых для создания маскирующей завесы, выражается обычно в десятых долях мг на $1 л$, что соответствует содержанию в $1 мл$ воздуха нескольких миллионов дымовых частиц.

Частицы дыма или тумана непрерывно движутся в воздухе. Это движение обуславливается силой тяжести, которая заставляет частицы падать вниз. Скорость падения частиц, радиус которых меньше $1 \cdot 10^{-3}$ см, остается постоянной и может быть вычислена по формуле Стокса¹:

$$v = \frac{2}{9} r^2 g \frac{(\rho - \rho')}{\eta} \text{ см/сек},$$

где v — скорость падения частицы в см/сек;

r — радиус частицы в см;

g — коэффициент ускорения силы тяжести, равный 981 см/сек^2 ;

ρ — плотность частицы;

ρ' — плотность среды (в данном случае воздуха);

η — вязкость воздуха, выражающаяся в пуазах, равная $1,81 \cdot 10^{-4} \text{ г/см} \cdot \text{сек}$.

¹ При выводе формулы Стокса предполагается, что частицы аэрозоля оседают, не коагулируя, и имеют шарообразную форму; последнее предположение справедливо только для туманов, дымовые же частицы могут иметь самую разнообразную форму. Для частиц, имеющих радиус меньше, чем $4 \cdot 10^{-5}$ см, перестают соблюдаться положенные в основу формулы Стокса предположения об однородности среды и об отсутствии скольжения. Для вычисления скорости падения таких малых частиц следует пользоваться формулой Кеннингема (см. Ю. И. Вейцер и Г. П. Лучинский, Химия и физика маскирующих дымов, Оборонгиз, М., 1938).

Величина ρ' для воздуха настолько мала, что ее вполне можно принять равной нулю. Заменяя $\frac{2g}{9\eta}$ постоянной величиной k , получим для аэрозоля формулу Стокса в более простом виде:

$$v = kr^2\rho,$$

где $k = 1,2 \cdot 10^6 \text{ см}^2/\text{г} \cdot \text{сек}$.

Путь S (в см), пройденный частицей под действием силы тяжести за время t , вычисляется по формуле

$$S = kr^2\rho t.$$

Частицы дыма (или тумана) находятся одновременно в постоянном беспорядочном движении, которое носит название броуновского и является следствием ударов, получаемых частицами аэрозоля от молекул газовой среды (табл. 73).

Таблица 73

Радиус частиц в см	Скорость оседания частиц под действием силы тяжести в см/сек	Результирующая скорость броуновского движения в см/сек
$1 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
$1 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$

Как видно из табл. 73, наиболее энергичное броуновское движение показывают самые мелкие частицы дыма или тумана.

Частицы дыма одновременно движутся вместе с самой средой, т. е. вместе с потоками воздуха. Небольшие дымовые облака, размер частиц которых не превышает $1 \cdot 10^{-4} \text{ см}$, рассеиваются обычно от атмосферных токов воздуха, не успев осесть под действием силы тяжести или рассеяться под влиянием ударов молекул газовой среды. Поэтому при исследовании физико-химических свойств дыма (оптических, электрических, адсорбционных и пр.) часто пользуются для защиты от рассеивающего действия конвекционных токов воздуха камерой со стеклянными стенками, чтобы удобнее было наблюдать происходящие в системе процессы. Иногда для более совершенной термической изоляции и более полного уничтожения токов воздуха стенки камеры делают двойными с воздушной прослойкой между ними.

Одной из основных задач физико-химического исследования дымовой системы является установление размера частиц дыма.

Обычно измерения частиц аэрозолей проводятся под микроскопом. Для этого частицы аэрозоля улавливают на стеклянные пластинки, а затем просматривают визуально через микроскоп или фотографируют. При этом подсчитывают и число частиц в поле зрения.

Для определения концентрации частиц в воздухе используют поточный ультрамикротонометр Б. В. Дерягина и Г. Я. Власенко¹. Число частиц подсчитывают в отраженном свете в микроскопически малом объеме, через который просасывают аэрозоль.

Этот прибор позволяет в полевых условиях учитывать концентрации аэрозолей, содержащих более 10 млн. частиц в 1 см^3 .

Кроме того, в последнее время советскими учеными разработаны методы определения размеров и формы частиц дымов (MgO , ZnO , Al_2O_3 и др.) при помощи электронного микроскопа.

Следует заметить, что в большинстве случаев дымы и туманы являются полидисперсными системами, т. е. содержат частицы различных размеров (фиг. 51).

Следует также знать электрические свойства дымов и туманов, так как от знака и величины заряда частиц зависит продолжительность существования дыма или тумана.

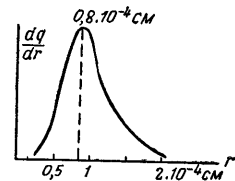
В аэрозолях, начиная с момента их образования, наблюдается явление коагуляции.

Коагуляцией аэрозоля называется укрупнение (слипание) частиц дыма или тумана. Слипание это происходит под влиянием действующих между частицами сил притяжения и при образовании очень крупных частиц приводит к быстрому выпадению их из газовой среды. Скорость коагуляции аэрозолей прямо пропорциональна квадрату их частичной концентрации. Для дымов процесс коагуляции часто называют флокуляцией (от англ. flocks — хлопья). Способность дымов к флокуляции уменьшается при наличии на частицах одноименного электрического заряда или пленки адсорбированного газа; отсутствие же заряда или в особенности наличие разноименных зарядов на частицах облегчают флокуляцию дымов.

Получать свой заряд частицы дыма могут:

- при трении о газовую среду;
- вследствие диссоциации частиц в момент образования дыма и
- путем захвата газовых ионов из дисперсионной среды.

Для определения знака и величины заряда частиц аэрозолей



Фиг. 51. Распределение частиц дыма хлористого аммония по размерам.

¹ Б. В. Дерягин и Г. Я. Власенко, Поточно-ультрамикротонометрический метод дисперсионного анализа, Коллоидный журнал, т. XIII, № 4, стр. 249—55, 1951.

служит камера, построенная по типу камеры Милликена, в которой при помощи ультрамикроскопа измеряют смещение заряженных частиц дыма в электрическом поле.

§ 2. Оптические свойства аэрозолей

Присутствие в воздухе твердой или жидкой дисперсной фазы понижает его прозрачность по отношению к свету. Входящий в дым или туман пучок света лишь частично проходит через него; значительная часть света поглощается или рассеивается частицами дыма или тумана.

Явление рассеяния света частицами аэрозоля получило название эффекта Тиндалля. Интенсивность рассеянного света определяется на приборе, который называется тиндалеметр¹.

В дымах, размеры частиц которых больше длины волны света, интенсивность рассеянного света выражается формулой²

$$I_s = k \frac{c}{r}.$$

где I_s — интенсивность рассеянного света;
 k — коэффициент пропорциональности;
 c — весовая концентрация аэрозоля;
 r — радиус частиц аэрозоля.

В том же случае, когда размер частиц аэрозоля значительно меньше длины волны проходящего через него света, интенсивность рассеянного света быстро растет с увеличением размера частиц

$$I_s = kcr^3.$$

Наибольшее светорассеяние, а следовательно, и наилучшую маскирующую способность показывают аэрозоли, частицы которых имеют размеры, близкие к длинам волн видимого света, т. е. $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ см.

Интенсивность рассеивания света значительно увеличивается с уменьшением длины его волны. Согласно исследованиям Рэлея, интенсивность рассеянного света для какой-либо одной дисперсной системы будет выражаться формулой

$$I_s = I_0 \frac{kcr^3}{\lambda^4},$$

где I_0 — интенсивность падающего света;
 I_s — интенсивность рассеянного света;

¹ Описание его устройства можно найти в статье П. В. Ребиндера, Нефелометрия в Технической энциклопедии.

² Г. Гуревич и Г. П. Лунинский, К вопросу о зависимости светорассеяния в аэрозолях от размера частиц и длины волны света, ЖФХ т. III, 151, 1932.

k — коэффициент пропорциональности;
 c — весовая концентрация аэрозоля в мг/л;
 r — радиус частиц аэрозоля;
 λ — длина волны падающего света.

Менее всего дымами и туманами рассеиваются длинноволновые, красные и особенно инфракрасные лучи.

Количественная зависимость между поглощением света аэрозолем, концентрацией аэрозоля и толщиной поглощаемого слоя может быть в случае неизменной дисперсности аэрозоля выражена формулой Ламберта-Буге-Бэра:

$$I = I_0 e^{-\epsilon cl},$$

где I_0 — интенсивность света, входящего в поглощающий слой;
 I — интенсивность света, выходящего из поглощающего слоя;
 l — толщина этого слоя;
 c — весовая концентрация аэрозоля в мг/л;
 k — коэффициент пропорциональности;
 e — основание натуральных логарифмов.

Для маскирующих дымов большое значение имеет понятие «кроющая способность» дыма.

«Кроющая способность» дыма тем больше, чем меньше при прочих равных условиях, отношение интенсивности прошедшего света к интенсивности света, вошедшего в дым.

На практике кроющую способность, или плотность дыма часто определяют по формуле

$$D = \frac{1}{L},$$

где L — толщина слоя дыма, который делает невидимым свет лампы, служащей эталоном при измерении.

Так, например, при некоторых испытаниях использовалась лампа в 25 вт, а само испытание проводилось в камере, имеющей ширину и высоту 1,8 м, а длину 2,4 м.

Для характеристики сравнительной ценности дымообразующих веществ иногда пользуются так называемой силой полного затемнения $K = v \cdot D$, где v — объем дыма или тумана, получаемого из единицы веса дымообразователя, а D — плотность или кроющая способность дыма. Величина K выражает собой площадь завесы в м², получаемой из 1 кг дымообразователя и дающей полное затемнение.

Значения силы полного затемнения для некоторых дымообразующих веществ и горючих смесей по данным Прэнтисса приведены в табл. 74.

Таблица 74

№ по пор.	Дымообразующее вещество или смесь	Сила полного затемнения K в M^2/Kg
1	Белый фосфор	1042
2	$NH_3 + HCl$	567
3	Американская смесь HC на основе гексахлорэтана	466
4	$TiCl_4$	430
5	$SiCl_4$	340
6	$SO_2 + HCl$	317
7	Смесь Бергера	284

§ 3. Способы получения аэрозолей

Получение дымов или туманов может быть осуществлено двумя способами: методом диспергирования и методом конденсации.

Эти два способа различаются тем, что при диспергировании удельная поверхность исходной системы возрастает, а при конденсации — уменьшается.

Получение дыма или тумана методом диспергирования сводится к измельчению (раздроблению) твердого или жидкого вещества путем размалывания его, разбрызгивания или распыления при помощи взрыва.

Таким образом, затрата энергии, необходимая для получения аэрозолей методом диспергирования, сводится к совершению известной механической работы.

Процесс конденсации идет самопроизвольно и требует только затраты некоторого количества энергии для получения пересыщенного пара. При конденсации пара отдельные молекулы сцепляются между собой, образуя большие агрегаты — коллоидные частички.

Пересыщенный пар может быть получен двумя способами:

- 1) охлаждением нагретого пара;
- 2) получением из газообразных продуктов твердого или жидкого вещества, пересыщающего своими парами пространство.

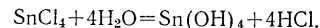
Обычно методами диспергирования аэрозоли получают с более крупными частицами, чем при получении их методом конденсации. Это обстоятельство, а также необходимость применения для диспергирования во многих случаях довольно сложной и громоздкой аппаратуры приводят к тому, что на практике для получения аэрозолей чаще пользуются конденсационным методом.

В некоторых случаях при получении аэрозолей могут быть использованы одновременно методы и диспергирования и конден-

сации, что можно назвать комбинированным методом получения аэрозолей.

Создание маскирующих дымовых завес осуществляется на практике следующими способами:

1. Диспергированием в воздухе легколетучих жидкостей (например, $SnCl_4$), которые образуют дым, реагируя в тонкораспыленном состоянии с влагой воздуха

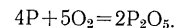


Некоторые физико-химические свойства жидких дымообразующих веществ такого типа приведены в табл. 75.

Таблица 75

Дымообразующее вещество	Уд. вес	Температура плавления в $^{\circ}C$	Температура кипения в $^{\circ}C$	Продукты взаимодействия с влагой воздуха
Четыреххлористое олово	2,2	—33	+114	$Sn(OH)_4$, HCl
Четыреххлористый титан	1,8	—23	+136	$Ti(OH)_4$, HCl
Четыреххлористый кремний	1,5	—69	+ 59	$Si(OH)_4$, HCl
Хлорсульфоновая кислота	1,8	—80	+158	H_2SO_4 , HCl
Трехокись серы	1,9	+17	+ 45	H_2SO_4

2. Сжиганием на воздухе различных веществ, продукты горения которых при охлаждении конденсируются в воздухе. Чаще всего для этой цели употребляют белый фосфор:



Пары фосфорного ангидрида конденсируются в воздухе и частично реагируют с атмосферной влагой, образуя метафосфорную и ортофосфорную кислоты, имеющие при комнатной температуре весьма малую упругость паров.

3. Испарением или неполным сжиганием масел; в первом случае испарившееся масло конденсируется в воздухе в виде мелких капель, образующих туман; во втором случае при неполном сгорании масла часть углерода выделяется в свободном состоянии, образуя черные облака, вначале хорошо закрывающие предметы от наблюдения. Но углерод все же весьма быстро флокулирует. Его частицы при соприкосновении слипаются вместе и образуют все увеличивающиеся в размерах хлопья, которые быстро падают на землю. Черный туман или, вернее, дым имеет плохую кроющую способность. Промежуточным способом является осуществление неполного сгорания масла с одновременным испарением его избытка. В этом случае жидкие частицы масла обволакивают черные

частицы углерода и этим вначале препятствуют флоккуляции. Такой туман серо-черного цвета является более постоянным до тех пор, пока не испарится одна из составных частей — масло. Таким образом флоккуляция тумана лишь несколько отдалается.

4. Сжиганием пиротехнических составов маскирующих дымов, которые содержат или образуют в процессе реакции горения различные дымообразующие вещества.

§ 4. Составы маскирующих дымов и предъявляемые к ним требования

К составам маскирующих нейтральных дымов предъявляются следующие специальные требования:

1) полученный в результате реакции горения дым должен иметь максимальную кроющую способность (не ниже 500 м²/кг) и быть достаточно устойчивым в воздухе;

2) при сгорании в дымовых шашках составы не должны давать пламени;

3) образующийся при горении составов шлак должен быть рыхлым (пористым) и не должен препятствовать прохождению через него дыма.

Продукты горения составов, предназначенных для постановки дымовой завесы в расположении своих войск, не должны оказывать вредного действия на здоровье бойцов.

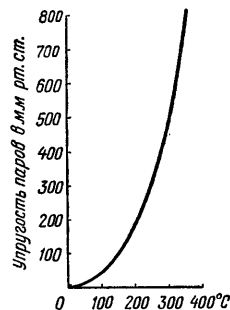
Существует два вида резко отличающихся между собой составов маскирующих дымов. Одни из них содержат дымообразующие вещества в готовом виде, в других дымообразующие вещества получают при горении.

Составы первого типа содержат следующие компоненты: окислитель, горючее и дымообразующее вещество.

В качестве дымообразующих веществ применяют легковозгоняющиеся вещества — хлористый аммоний и ароматические углеводороды — нафталин, антрацен и др.

Процесс дымообразования сводится к возгонке содержащихся в таком составе дымообразующих веществ и образованию дыма при переходе их вследствие охлаждения в воздухе в твердое состояние.

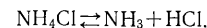
Хлористый аммоний хорошо растворим в воде, уд. вес его 1,52. Заметная возгонка хлористого аммония начинается уже при 250°С, а при 339°С упругость его паров составляет уже 760 мм рт. ст. (фиг. 52).



Фиг. 52. Кривая упругости паров хлористого аммония.

Температура плавления хлористого аммония в замкнутом пространстве составляет 520°С. Теплоемкость хлористого аммония 0,39 кал/г °С.

Наряду с возгонкой хлористого аммония при повышенных температурах происходит его диссоциация на аммиак и хлористый водород:



Реакция обратима и при охлаждении смещается влево.

Степень диссоциации хлористого аммония в интервале температуры 200—400°С приведена в табл. 76.

Применение в качестве дымообразующего вещества в дымовых составах сернокислого аммония едва ли целесообразно, так как содержащийся в нем кислород в процессе горения будет расходоваться на окисление горючего. Мало пригоден в качестве дымообразующего вещества и фтористый аммоний, уже при комнатной температуре распадающийся на аммиак и фтористый водород.

Из других неорганических соединений большую летучесть при сравнительно невысоких температурах (ниже 1000°С) имеют галогенные соединения многих металлов (цинка, железа, алюминия), но они содержат кристаллизационную воду и являются настолько гигроскопичными, что обезвоживание их представляет большие затруднения.

Из органических соединений в качестве дымообразующих веществ могут быть использованы углеводороды как жирного, так и ароматического ряда.

Так, например, без разложения могут испаряться веретенное, машинное, цилиндрическое масла.

Из ароматических углеводородов наибольшее применение в качестве дымообразующих веществ в пиротехнических составах нашли нафталин и антрацен.

Нафталин C_{10}H_8 имеет уд. вес 1,16 при 20°С, температура плавления его 80°С, температура кипения 218°С. Теплоемкость твердого нафталина при 20°С составляет 0,30 кал/°С, жидкого нафталина 0,40 кал/°С при 87°С; скрытая теплота плавления нафталина 34,6 кал/г, скрытая теплота испарения 75,5 кал/г.

При нагревании нафталина до высокой температуры при свободном доступе воздуха он частично возгоняется, а частично сгорает, вследствие чего образующийся дым окрашивается в серый цвет. Существенным недостатком нафталина является его значительная летучесть уже при комнатной температуре.

Таблица 76

Температура в °С	Степень диссоциации паров NH_4Cl в %
200	57
250	61
300	64
350	69
400	79

Антрацен $C_{14}H_{10}$ представляет собой белые кристаллы; уд. вес 1,25, температура плавления $218^{\circ}C$, температура кипения $342^{\circ}C$.

Антрацен легко возгорается уже при температуре около $200^{\circ}C$. Фенантрен $C_{14}H_{10}$ — изомер антрацена — имеет уд. вес 1,02, температуру плавления 99° и температуру кипения $240^{\circ}C$; легко возгорается при температуре около $200^{\circ}C$.

Иногда в качестве дымообразователя в дымовых составах употребляют также сырой антрацен, представляющий собой зеленоватожелтую массу, содержащую антрацен (до 25%), фенантрен, карбазол ($C_{12}H_9N$) и другие углеводороды.

Температура вспышки сырого антрацена $150\text{—}162^{\circ}C$.

В качестве горючего в составах маскирующих дымов иногда применяется древесный уголь.

Нафталин и антрацен выполняют в некоторых составах наряду с функциями дымообразователя также и функции горючего, частично возгораясь, а частично сгорая.

В качестве окислителя в составах маскирующих дымов обычно применяют хлорат калия.

Примером типичного дымового состава, содержащего дымообразующие вещества, может служить смесь Ершова:

Хлората калия	20%
Нашатыря	50%
Нафталина	20%
Угля древесного	10%

Небольшое содержание в составе хлората и большое содержание малоактивного вещества — хлористого аммония — обеспечивает сравнительно малую чувствительность таких составов к механическим воздействиям.

В некоторых дымовых смесях наряду с окислителем — хлоратом находятся также и нитраты. Примером такого состава может служить следующая смесь:

Хлората калия	20%
Нитрата калия	10%
Нафталина	20%
Нашатыря	20%
Древесного угля	10%

Кислородный баланс дымовых смесей, подобных смеси Ершова, является резко отрицательным, а газовая фаза, образующаяся при горении, содержит значительное количество CO и легко воспламеняющихся паров нафталина или антрацена. Такие составы при снаряжении их в объекты заключают в оболочку, снабженную отдельными выходными или выходными отверстиями, которая предохраняет горящую поверхность состава от проникновения к нему кислорода воздуха (фиг. 53).

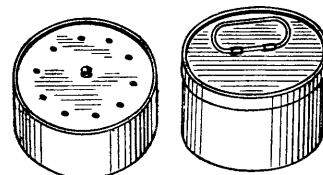
Несмотря на принимаемые меры предосторожности, дымовые составы дают иногда вспышки при сгорании. Равномерность горения

при этом нарушается, у отверстий шашки появляется пламя, количество выделяющегося дыма резко уменьшается и дым приобретает сероватый оттенок.

В слишком активные дымовые составы поэтому добавляют специальные вещества — пламегасители.

Наилучшими пламегасителями являются углекислые соли: сода, мел, углекислый магний, выделяющие при своем разложении углекислый газ, который в некоторой степени разбавляет способные к горению на воздухе газообразные продукты реакции.

В зависимости от свойств дымового состава содержание в нем пламегасителей может доходить в отдельных случаях даже до $10\text{—}15\%$.

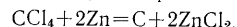


Фиг. 53. Открытая и закрытая дымовые шашки.

§ 5. Металлохлоридные дымовые смеси

Второй разновидностью составов маскирующих дымов являются такие составы, в которых дымообразующие вещества получаются в результате реакции горения.

Примером этого может служить реакция:



Образующийся здесь дым окрашен в серый цвет, так как наряду с белыми частицами хлористого цинка он содержит черные частицы углерода.

Хлористый цинк представляет собой белые чрезвычайно гигроскопичные кристаллы; уд. вес хлористого цинка 2,91, температура плавления $365^{\circ}C$, температура кипения $732^{\circ}C$.

Во влажном воздухе хлористый цинк частично гидролизуеться.

Четыреххлористый углерод представляет собой бесцветную легколетучую жидкость с характерным запахом: уд. вес CCl_4 при $0^{\circ}C$ 1,63, температура заморзания $-23^{\circ}C$, температура кипения $+77^{\circ}C$. Четыреххлористый углерод не горит и в некоторых случаях употребляется как огнетушительное средство.

Кроме двух основных компонентов: окислителя — хлорорганического соединения и горючего — порошка металла, применяемые на практике металлохлоридные дымовые смеси часто содержат ряд компонентов, играющих вспомогательную роль. Так, например, все смеси, в состав которых входит CCl_4 , содержат в себе и поглотитель для этой жидкости. В качестве поглотителей чаще других применяются кизельгур (инфузорная земля — состоит в основном из SiO_2), окись цинка или углекислый магний¹. Кроме того, иногда в метал-

¹ Подробнее об этих поглотителях см. Ю. И. Вейцер и Г. П. Лучинский, Химия и физика маскирующих дымов, 1938, стр. 159.

лохлоридные дымовые смеси вводят также дополнительный окислитель — NaClO_3 или KClO_3 и дополнительный дымообразователь — хлористый аммоний.

Один рецепт дымовой смеси, содержащей в себе четыреххлористый углерод, приводится ниже:

Четыреххлористого углерода	40%
Цинка	34%
Хлората натрия	14%
Нашатыря	9%
Кизельгура	3%

При наличии в смеси добавочного окислителя — хлората дым получается значительно белее, так как хлорат способствует окислению углерода, выделяющегося при горении смеси.

Четыреххлористый углерод может быть заменен в дымовых смесях другими твердыми хлорорганическими соединениями — гексахлорэтаном, октохлорпропаном, гексахлорциклогексаном и др. При удалении из смеси жидкого CCl_4 исключается необходимость вводить в состав поглотители.

Примером дымообразующей смеси, состоящей только из твердых компонентов, может служить состав:

Гексахлорэтана	30%
Цинка	38%
Хлората калия	29%
Древесного угля	3%

Во время второй мировой войны немецкие дымовые шашки снаряжались составом:

Гексахлорэтана	53%
Цинка	44%
Окси магнезия	3%

Одним из недостатков гексахлорэтана является его значительная летучесть при комнатной температуре, превосходящая даже летучесть нафталина. Так, при 60°C нафталин имеет упругость паров, равную 2 мм, а гексахлорэтан — 6 мм.

Некоторые свойства твердых хлорорганических соединений приведены в табл. 77.

Кроме цинковой пыли, в металлохлоридных дымовых смесях могут быть использованы порошки алюминия, железа, силицида кальция.

Реакция горения таких смесей протекает с образованием хлоридов соответствующих металлов:

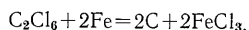
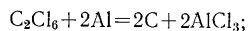


Таблица 77

Соединение и формула	% хлора в соединении	Молекулярный вес	Уд. вес	Температура	
				плавления в $^\circ\text{C}$	кипения в $^\circ\text{C}$
Гексахлорэтан C_2Cl_6	90	237	2,1	185	Энергично возгоняется при температуре плавления
Октохлорпропан C_3Cl_8	89	320	—	—	—
Гексахлорбензол C_6Cl_6	75	285	1,6	227	323
Пентахлорбензол $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{H}$	71	250	1,8	86	277
Пентахлоранилин $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{NH}_2$	67	265	—	232	—
Октохлорнафталин C_{10}Cl_8	70	404	—	203	—

Ниже приводятся рецепты двойных смесей металлических порошков с гексахлорэтаном, полученные путем расчета при условии полного окисления горючего.

Гексахлорэтана	54,7%	Гексахлорэтана	81,4%
Цинка	43,3%	Алюминия	18,6%
Гексахлорэтана	76,5%	Гексахлорэтана	67,9%
Магния	23,5%	Железа	32,1%

Смесь гексахлорэтана с алюминием горит чрезвычайно бурно и, чтобы получить необходимую скорость горения, требуется добавлять к этой смеси большое количество инертных компонентов (хлористого аммония, карбонатов или других веществ). Образующийся при реакции горения хлористый алюминий представляет собой белое легковозгоняющееся, чрезвычайно гигроскопичное вещество.

Смесь гексахлорэтана с порошком железа горит медленно и мало активно, выделяя при горении бурый дым хлорного железа. Безводное хлорное железо FeCl_3 возгоняется уже при 250° , кипит с частичным разложением при 316° . На воздухе оно жадно поглощает влагу, образуя шестиводный кристаллогидрат $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Как видно из приводимых ниже литературных данных¹, при наличии взрывного начального импульса (капсюль-детонатор № 8) и прочной оболочки в двойных смесях CCl_4 или C_2Cl_6 с магнием или алюминием может возникнуть взрыв, но сила взрыва, судя по полученным данным (табл. 78) и учитывая взятую для испытания навеску смеси, — невелика.

¹ Ленде и Метц, Взрывчатые свойства смесей металлов с соединениями галогенов, Z. Schiess-u. Spr., 27, 255, 1932.

Таблица 78

Результаты испытания металлохлоридных смесей в блоке Трауцля (навеска смеси—20 г; вместо обычной засыпки песком в канал бомбы вставлен свинцовый стержень)

№ по пор.	Состав смеси в %	Расширение в бомбе Трауцля в см ³
1	CCl ₄ —76, Mg—24	215
2	CCl ₄ —81, Al—19	156
3	C ₂ Cl ₆ —81,5, Al—18,5	64

При взаимодействии гексахлорэтана с силицидом кальция образуется легколетучий тетрахлорид кремния SiCl₄, дающий при взаимодействии с влажным воздухом дым кремневой кислоты.

В качестве примера дымовой смеси с силицидом кальция можно привести рецепт:

Гексахлорэтана	45%
Оксид цинка	45%
Силицида кальция	10% ¹

ЛИТЕРАТУРА

1. Вейцер Ю. И. и Лучинский Г. П., Маскирующие дымы, Госхимиздат, М.—Л., 1947.
2. Сивков В. П., Применение дымовых завес танковыми подразделениями, Воениздат, М., 1946.
3. Новые идеи в области изучения аэрозолей. Сборник статей, Изд. АН СССР, М.—Л., 1949.
4. Вейцер Ю. И. и Лучинский Г. П., Химия и физика маскирующих дымов, Оборонгиз, М.—Л., 1938.
5. Безобразов Ю. Н. и Молчанов А. В., Гексахлоран, Госхимиздат, М., 1949.
6. Фукс И. А., Успехи в изучении аэрозолей и практические достижения в этой области, Успехи химии, 19, вып. 2, 1950.
7. Гиббс В., Аэрозоли, Химтехиздат, Л., 1929.
8. Левитин И. Б., Видимость и маскировка кораблей, Воениздат, М., 1949.

Глава XIX

СОСТАВЫ ЦВЕТНЫХ ДЫМОВ

Составы цветных дымов используются в военном деле, главным образом для сигнализации в дневных условиях. Кроме того, они находят применение для пристрелки при артиллерийской стрельбе.

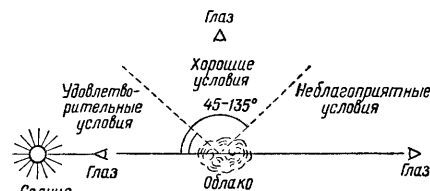
¹ См. A. Gillies, Canad. Journ. Res. 26F, 297—301, 1948.

§ 1. Сигнализация при помощи цветных облаков

Для дневной сигнализации употребляются, главным образом, дымовые облака четырех цветов: красного, желтого, зеленого и синего.

Иногда встречаются указания о возможности применения для дневной сигнализации и черного дыма, причем черный цвет дается или в качестве пятого сигнала или им заменяется один из вышеуказанных цветов (синий или зеленый). Хуже других, особенно при больших дистанциях наблюдения, различаются между собой синий и зеленый дымы.

Основным недостатком дневной сигнализации, осуществляемой при помощи цветных дымов, является зависимость четкости наблю-



Фиг. 54. Зоны различных условий наблюдения цветных сигнальных дымов.

дения дыма и надежности определения его цвета от метеорологических условий.

Факторами, более всего отражающимися на результатах наблюдения дымовых сигналов, являются:

- 1) форма и размеры цветного дымового облака;
- 2) яркость и цвет фона, на котором проектируется дымовой сигнал;
- 3) высота солнца над горизонтом и положение наблюдателя по отношению к солнцу и дымовому облаку;
- 4) скорость ветра;
- 5) атмосферные осадки (снегопад, дождь, туман).

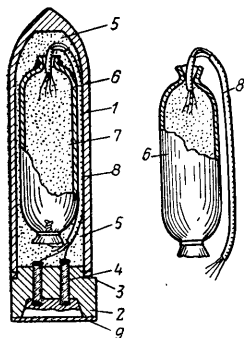
Наилучшую видимость и различимость цвета дымовые облака имеют в летнюю ясную тихую погоду при скорости ветра не более 2—3 м/сек.

При скорости ветра более 6 м/сек дымовое облако очень быстро рассеивается. Хуже всего цвет дымового облака воспринимается в том случае, когда оно находится на прямой линии между солнцем и глазом наблюдателя (фиг. 54); при наблюдении в таких условиях многие цветные облака кажутся почти белыми. Наоборот, в том случае, когда солнце находится за спиной наблюдателя, цветное облако приобретает темную окраску.

Наилучшими условиями для наблюдения за цветом облака являются такие, когда угол, образованный солнцем, дымовым облаком и глазом наблюдателя, находится в пределах 45—135°.

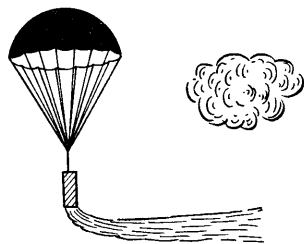
На стабильность сигнального облака в воздухе большое влияние оказывают его форма и величина.

Парашютные сигнальные изделия при своем действии дают обычно цветную дымовую ленту. Лента эта быстро рассеивается токами воздуха, но в атмосферу из дымовой шашки поступают все новые и новые порции дыма.



Фиг. 55. Винтовая сигнальная граната дневного действия.

1—картонный корпус гранаты, 2—донная картонная пробка; 3—выступ; 4—замедлитель; 5—вышибной заряд; 6—мешочек; 7—дымовой заряд; 8—стопиновый привод; 9—герметизирующий кружок.



Фиг. 56. Парашютный и беспарашютный сигналы цветного дыма.

В изделиях, не имеющих парашюта (фиг. 55), дымообразование приходится осуществлять почти мгновенно, в воздухе образуется компактное цветное облако (фиг. 56), четкое наблюдение которого в зависимости от количества использованного дымового состава и метеорологических условий возможно в течение от нескольких десятков секунд до нескольких минут.

§ 2. Способы получения цветных дымов

Цветные дымы могут быть получены методом диспергирования и методом конденсации.

Получение сигнальных цветных дымов методом диспергирования осуществлялось распылением тонкоизмельченных минеральных красок при помощи взрывчатых веществ или пороха¹.

В качестве минеральных красок чаще других употреблялись сурик, киноварь, синий ультрамарин.

¹ Приоритет в применении этого способа получения цветных дымов принадлежит русским пиротехникам—С. П. Вуколову и его сотрудникам.

Однако практика показала, что для получения удовлетворительного по качеству и времени наблюдения цветного облака приходится расходовать слишком большое количество красящих веществ (1—2 кг).

Было замечено также, что цветной дым, полученный механическим распылением минеральных красок, весьма скоро рассеивается, так как частицы его имеют слишком большие размеры (порядка $1 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ см) и быстро оседают.

Получение цветных дымов конденсационным методом при помощи химических реакций, протекающих между неорганическими веществами, также особого успеха не имело.

Почти все предложенные смеси давали при испытании мало удовлетворительные результаты как по количеству получаемого дыма, так и по его цветности.

Относительно неплохие результаты были получены только для составов черного дыма, который было предложено получать при горении металлохлоридных смесей, содержащих в качестве третьего компонента богатые углеродом соединения ароматического ряда.

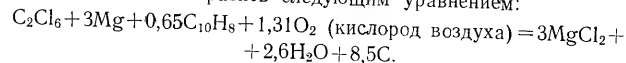
В качестве примера таких составов сигнального черного дыма можно привести следующие:

1		2	
Гексахлорэтана	60%	Гексахлорэтана	59%
Магния	19%	Магния	18%
Нафталина	21%	Антрацена	23%

По литературным указаниям, смесь 1 горит со скоростью 4 мм/сек и дает при этом густой черный дым; смесь эта чувствительна к удару. Недостатками ее являются быстрое улетучивание из нее гексахлорэтана и нафталина, а также низкая температура плавления смеси гексахлорэтана с нафталином. Смесь 8 частей нафталина с 20 частями гексахлорэтана плавится при 53°С. Поэтому оказалось целесообразным заменить нафталин антраценом (см. смесь 2).

Реакция горения этих смесей должна протекать при свободном доступе воздуха, иначе нафталин или антрацен будут не сгорать, а возгораться и дым получится не черный, а серый.

При свободном доступе воздуха реакцию горения смеси 1 можно предположительно выразить следующим уравнением:



При этой реакции возможно также и частичное окисление углерода кислородом воздуха.

Примерами составов черного дыма, не содержащими хлорорганических соединений, могут служить смеси:

Хлората калия	45%
Нафталина	40%
Древесного угля	15%

или	
Хлората калия	55%
Антрацена	45%

Особенностью таких смесей черного дыма по сравнению с близкими к ним по рецептам составами маскирующего белого дыма является отсутствие в них хлористого аммония и большое содержание хлората калия; таким путем значительно повышают температуру горения смеси и в процессе ее горения происходит уже не возгонка нафталина, а неполное его сгорание, сопровождающееся выделением большого количества сажи.

Из цветных дымов, получающихся при химической реакции неорганических соединений, заслуживает внимания только желтый дым, образующийся при реакции сгорания смеси:

Нитрата калия	30%
Серы	15%
Реальгара (As_2S_3)	55%

При горении смеси выделяется желтый дым трехсернистого мышьяка — As_2S_3 ; однако на воздухе дым этот заметно бледнеет, так как происходит его частичное окисление с образованием белой окиси мышьяка — As_2O_3 . Чтобы избежать сгорания трехсернистого мышьяка, реакция горения этой смеси должна проводиться при ограниченном доступе кислорода воздуха.

Наилучшие по качеству сигнальные дымы всех цветов (красного, желтого, зеленого, синего) были получены при возгонке органических красителей.

В составах, содержащих окислитель, горючее и органический краситель, последний за счет тепла, выделяющегося при горении, переходит в парообразное состояние и выталкивается газообразными продуктами реакции в атмосферу, где происходит конденсация его паров с образованием цветного дыма.

Примером смесей, в которых получение дыма основано на возгонке органических красителей, может служить состав синего дыма:

Хлората калия	35%
Молочного сахара	25%
Синтетического индиго	40%

§ 3. Красители, применяющиеся в составах сигнальных дымов

К органическим красителям, применяющимся в составах сигнальных дымов, предъявляются следующие специальные требования:

1) они должны быстро возгоняться уже при температуре 400—500° С;

2) возгонка их должна сопровождаться минимальным разложением красителя;

3) образующийся при конденсации в воздухе паров красителя цветной дым должен иметь резко выраженную специфичную окраску (красную, желтую, синюю) и быть достаточно устойчивым в воздухе.

Быстрота возгонки красителя прежде всего зависит от упругости его паров при высоких температурах.

Упругость паров некоторых красителей при температуре 260° С¹ следующая:

Индиго синтетического	0,07 мм рт. ст.
Аурамина	2,0 » »
Паратонера	4,1 » »
Паранитроанилина	86,8 » »

Очевидно, что при прочих равных условиях легче других красителей будет возгоняться паранитроанилин, а труднее всего индиго.

Несомненно, что скорость возгонки будет зависеть также от теплоемкости и от скрытой теплоты возгонки красителей; краситель будет возгоняться тем быстрее, чем меньше тепла надо расходовать на превращение его в парообразное состояние (табл. 79).

Таблица 79

Краситель	Скрытая теплота возгонки	
	в ккал/моль	в кал/г
Индиго	21,2	80
Аурамин	26,8	110
Паратонер	21,5	73
Паранитроанилин	25,3	180

Средняя удельная теплоемкость большинства применяемых красителей в интервале температур 20—200° С составляет 0,3—0,4 кал/°С.

Быстрое осуществление возгонки органических красителей необходимо потому, что органические красители при длительном воздействии на них высокой температуры будут разлагаться.

Количественные методы определения термической стойкости красителей при воздействии на них высокой температуры (порядка 400° С и выше) в литературе не описаны.

Качественное испытание красителя на его термическую стойкость и способность к образованию окрашенных паров заключается в том, что взятую на кончике ножа щепотку красителя вносят в нагретый на обыкновенной газовой горелке до 400—600° С фарфоровый тигель.

¹ Данные получены автором книги экспериментальным путем.

гелек. Если краситель образует окрашенные пары, это указывает, что он является относительно термически стойким и что следует провести дальнейшие испытания его в пиротехнических составах с целью окончательного выяснения его пригодности для получения цветного дыма. Если же краситель при испытании плавится задолго до появления окрашенных паров или же разбухает и разлагается, выделяя при этом бесцветные или окрашенные в грязносерый цвет пары, то он совершенно непригоден для применения в составах сигнальных дымов.

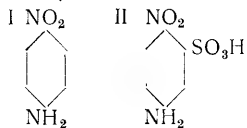
В результате испытаний по этой пробе, а также путем испытаний в пиротехнических составах большого числа различных органических красителей было установлено, что наиболее термически стойкими являются красители, обладающие наиболее простой химической структурой.

Кроме того, было выяснено, что наличие в органическом красителе некоторых химических группировок может служить причиной отсутствия при его нагревании окрашенных паров.

К группировкам, наличие которых в красителе препятствует его переходу в парообразное состояние, следует в первую очередь отнести следующие:

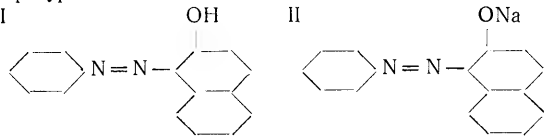
1. Сульфогруппу в виде $R-SO_3H$, или $R-SO_3Na$ или $R-SO_3K$.

Так, например, нитроанилин (I) уже при слабом нагревании возгоняется, образуя пары желтого цвета, а сульфонитроанилин (II) не дает окрашенных паров даже при очень сильном нагревании; длительная выдержка при очень высокой температуре приводит только к его разложению.



2. Группу $R-O-Me$ (Me — металл).

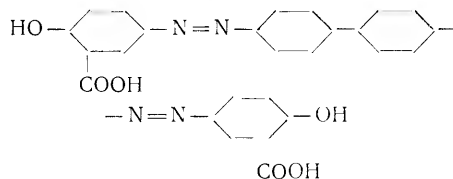
Так, например, бензолазобетанафтол (I) легко возгоняется при сравнительно невысоких температурах ($250-300^\circ$) с образованием красно-оранжевых паров, а бензолазобетанафтолят натрия (II) не дает окрашенных паров даже при нагревании его до более высокой температуры.



3. Бензидиновую группировку $=N-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-N=$

в том случае, если она содержится в азокрасителях.

Так, например, не дает окрашенных паров при нагревании желтый краситель хризамин G, получающийся сочетанием бисдiazотированного бензидина с двумя молекулами салициловой кислоты и имеющий формулу



Также не дают окрашенных паров, а следовательно, и являются не пригодными для сигнального дымообразования не растворимые в воде сернистые красители.

Чаще других для получения цветных дымов употребляются мононитроаминсоединения (полупродукты), азокрасители, дифенилметановые, трифенилметановые, тиазиновые и антрахиноновые красители.

Мононитроаминсоединения. При возгонке простейших нитросоединений может быть получен только дым желтого цвета. Так как полинитросоединения обладают в большинстве случаев более или менее резко выраженными взрывчатыми свойствами, то для получения сигнального желтого дыма используют обычно лишь мононитросоединения. В частности, желтый дым хорошего качества может быть получен при возгонке нитроанилинов или нитротолуидинов.

Недостатками нитрокрасителей являются их значительная летучесть уже при комнатной температуре, а также способность самовоспламеняться при нагревании до более высокой температуры.

Представитель этой группы красителей р-нитроанилин $NO_2-CH_6H_4-NH_2$ представляет собой не растворимые в воде желтые кристаллы уд. веса 1,42; температура плавления его $-147^\circ C$; он интенсивно возгоняется уже при $200^\circ C$; при $420^\circ C$ нитроанилин самовоспламеняется и сгорает.

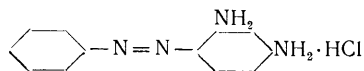
Азокрасители используются до сего времени только для получения желтого или красного дыма. Наибольшее применение получили наиболее термически стойкие простейшие соединения, содержащие только одну азогруппу — монсазокрасители¹.

При сочетании diaзотированного анилина с производными бензола (анилином, фенилендиаминами, салициловой кислотой и др.) получаются исключительно желтые или коричневые красители. Из них для получения желтого дыма может быть использован аминоктобензол, ализариновый желтый и др.

¹ Одним из весьма существенных преимуществ моноазокрасителей является несложность технологического процесса их получения.

Аминоазобензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ представляет собой почти нерастворимые в воде желтые кристаллы или темнокоричневый порошок, имеющий температуру плавления 127°C .

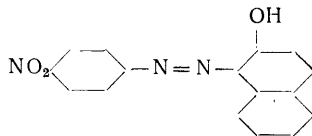
Коричневый дым может быть получен при возгонке хризоидина, взятого в виде основания или солянокислой соли:



Хризоидин — основание — имеет температуру плавления 117°C , уд. вес $\sim 1,4$, не растворим в воде; солянокислая соль хризоидина растворима в воде, по внешнему виду представляет собой коричневые кристаллы с красноватым отливом.

При сочетании диазотированного анилина или нафтиламина с производными нафталина (α и β — нафтолом, нафтиламинами) получают красители красные, оранжевые или цвета бордо. Из них многие могут быть использованы для получения цветных дымов.

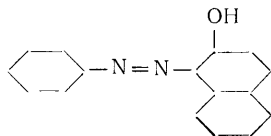
Так, например, при сочетании диазотированного p -нитроанилина с β -нафтолом получается краситель паратонер красного цвета:



Паратонер (паракрасный) представляет собой порошок ярко-красного цвета, не растворимый в воде, слабо растворимый в спирте; температура плавления его 249°C .

Хороший красный дым получается при использовании красителя ортометоксифенилазобета-нафтола.

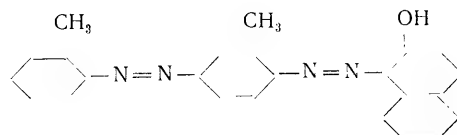
Жирооранж (судан I) получают сочетанием диазотированного анилина с β -нафтолом:



Жирооранж представляет собой кристаллический оранжево-красный порошок, образующий при нагревании до 200°C пары оранжево-красного цвета. В некоторых составах для сообщения дыму более яркой окраски к жирооранжу добавляется родамин Б. Жирооранж не растворим в воде, растворим в спирте и эфире. Температура плавления химически чистого продукта 131°C . Технический продукт плавится при $124-127^\circ\text{C}$.

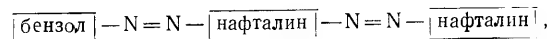
Дым хорошего качества может быть получен также и при использовании продуктов сочетания диазотированных ортоанилина, α - или β -нафтиламина с β -нафтолом.

Из красителей, содержащих две азогруппы, удовлетворительные результаты показывает судан IV, дающий при возгонке пары малиново-красного цвета:



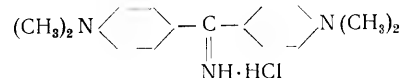
Судан IV не растворим в воде, растворим в спирте, эфире и бензине.

Дисазокрасители, строение которых можно изобразить схемой



могут давать при нагревании пары черного или синего цвета, но термическая стойкость таких красителей весьма невелика.

Дифенилметановые красители. Практическое применение для получения сигнального дыма нашел только один представитель этого класса красителей — аурамин О:

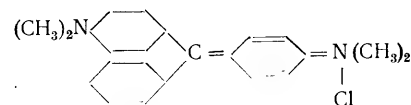


Хлористоводородная соль аурамина О представляет собой золотисто-желтые листочки удельного веса $\sim 1,3$, растворимые в воде; технический продукт часто имеет зеленовато-желтый цвет; температура плавления его составляет $216-218^\circ\text{C}$.

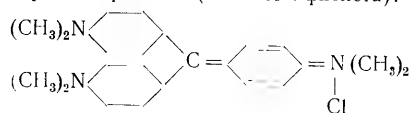
При нагревании аурамин дает светложелтые пары с довольно определенным зеленоватым оттенком; для исправления цвета дыма (уничтожения зеленоватого оттенка) к аурамину почти всегда подмешивают $1/3$ от его веса коричневого красителя хризоидина.

Основание аурамина в воде нерастворимо, температура плавления его 136°C .

Трифенилметановые красители. По литературным указаниям, зеленый дым может быть получен путем возгонки смеси аурамина с малахитовой зеленью:

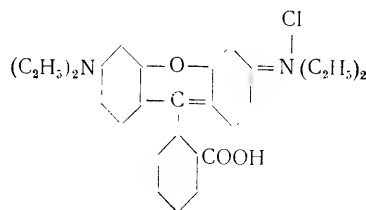


Сине-фиолетовый дым неплохого качества может быть получен при возгонке кристаллфиолета (или метилфиолета):



Следует заметить, что эти производные фуксонимина весьма чувствительны к окислению и в присутствии бертолетовой соли легко окисляются, теряя свою окраску.

Значительно более стойкими к окислению являются производные трифенилкарбиноловой кислоты — родамины.

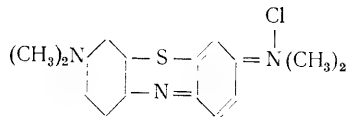


Родамин Б

Родамин Б дает при возгонке хороший малиново-красный дым, имеющий достаточно интенсивную окраску даже при малой весовой концентрации аэрозоля. Температура плавления технического образца родамина Б равна 172—173° С. По внешнему виду родамин Б представляет собой красные кристаллы или темнозеленый порошок удельного веса ~1,3, хорошо растворимый в воде и спирте.

Водный раствор солянокислого родамина Б имеет явно кислую реакцию; разбавленные растворы этого красителя сильно флуоресцируют.

Тиразиновые красители. Краситель — метиленовая голубая — используется для получения сигнального синего дыма. Метиленовая голубая дает хороший темносиний дым только при очень быстрой возгонке красителя:



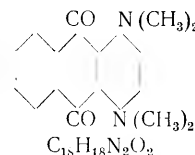
В производстве краситель получается либо в виде солянокислой соли, либо в виде двойной соли с хлористым цинком $2C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot ZnCl_2 \cdot H_2O$, которая представляет собой красно-коричневый порошок с бронзовым отливом, легко растворимый в воде. Водный рас-

твор солянокислой соли метиленовой голубой имеет кислую реакцию. Образование красителем двойной соли с хлористым цинком несколько повышает его термическую стойкость в интервале температур от 100 до 150° С.

Близкими по свойствам к метиленовой голубой являются красители того же класса: тионин голубой и новометиленовая голубая, дающие при быстрой возгонке дым синего или голубого цвета.

Антрахиноновые красители

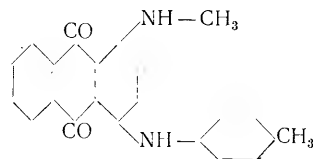
Примером этого класса красителей может служить 1,4-диметиламиноантрахинон



дающий по литературным данным¹ при возгонке хороший дым синего цвета.

К антрахиноновым красителям относится и «судан синий G», представляющий собой

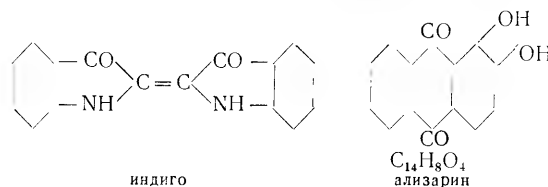
1 — метиламино, 4 — паратолиулантрахинон



применявшийся в немецких составах синего дыма.

1 — метиламиноантрахинон употребляется для получения красного дыма.

Кроме указанных видов красителей, для получения цветных сигнальных дымов могут также быть использованы: для получения синего дыма — индиго и для получения желтого дыма — ализарин.



индиго

C₁₄H₈O₄
ализарин

¹ Chem. Eng. News, 22, 1990, 1944 г.

§ 4. Составы цветных дымов

Возгонка органических красителей для получения цветных сигнальных дымов осуществляется за счет тепла, выделяющегося при сгорании так называемой «термической смеси», состоящей из окислителя и горючего.

Термическая смесь должна выделять такое количество тепла, какое необходимо для перехода красителя в парообразное состояние, но не должна развигивать при горении высокой температуры, чтобы не вызвать разложения красителя.

Кроме того, термическая смесь должна выделять при горении значительное количество газообразных продуктов реакции, которые способствовали бы быстрому удалению паров возгоняющегося красителя из сферы реакции горения. По этим причинам порошки металлов не могут быть использованы в качестве горючего в составах цветных дымов.

Из других горючих наиболее пригодными являются органические вещества (углеводы) и уголь.

На практике в качестве горючих в составах сигнальных дымов чаще всего употребляют именно углеводы, так как они образуют при своем сгорании большое количество газообразных продуктов реакции и выделяют не слишком большое количество тепла (табл. 80).

Таблица 80

Тепловой эффект реакции сгорания и удельный объем газообразных продуктов реакции двойных смесей

№ по пор.	Реакция горения смеси	Содержание горючего в смеси в %	Тепловой эффект в ккал/г	Уд. объем газообразных продуктов реакции в см ³ /г
1	$2\text{KClO}_3 + 3\text{C} = 2\text{KCl} + 3\text{CO}_2$	13,0	1,11	239
2	$\text{KClO}_3 + 3\text{C} = \text{KCl} + 3\text{CO}$	22,7	0,59	429
3	$8\text{KClO}_3 + \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O} = 8\text{KCl} + 12\text{CO}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$	26,9	1,06	401
4	$4\text{KClO}_3 + \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O} = 4\text{KCl} + 12\text{CO} + 12\text{H}_2\text{O}$	42,3	0,63	632

Из табл. 80 видно, что смеси 1 и 3 выделяют при сгорании слишком большое количество тепла; наилучшие показатели имеет смесь 4, где сгорание молочного сахара осуществляется только до окиси углерода. Опыт показывает, что применение в составах цветных дымов такой термической смеси, рассчитанной на неполное сгорание горючего, дает возможность получать дым наилучшего качества.

Из углеводов в составах цветных дымов применяют молочный или свекловичный сахар, крахмал, древесные опилки.

В качестве окислителя в составах цветных дымов употребляют почти исключительно бертолетовую соль и значительно реже — перхлорат калия или нитраты калия и натрия.

В качестве примера перхлоратных составов можно привести рекомендуемый А. Кларком рецепт:

Перхлората калия	25%
Антимония	20%
Родамина	50%
Гуммиарабика	5%

Применение нитратов приводит в большинстве случаев к получению сигнальных дымов низкого качества.

Неплохие результаты дает применение в составах сигнальных дымов перманганата калия, но все же на практике изготовление перманганатных дымовых смесей представляется мало целесообразным.

Количество красителя в составах цветных сигнальных дымов колеблется в пределах от 40 до 60% в зависимости от химической природы самого красителя и требуемой скорости сгорания состава.

Так, например, медленно горящий состав красного дыма, содержащий 60% паратонера, может быть получен по следующему расчету (цифровые данные взяты из табл. 80):

Хлората калия	0,60 · 57,7 = 34,6%
Молочного сахара	0,60 · 42,3 = 25,4%
Паратонера	60%

Быстро горящий состав желтого дыма, содержащий 40% амин-азобензола, будет иметь рецепт:

Хлората калия	0,60 · 57,7 = 34,6%
Молочного сахара	0,60 · 42,3 = 25,4%
Аминоазобензола	40,0%

В отдельных случаях в составы вводится некоторое количество вещества, препятствующего воспламенению паров красителя. Такие вещества получили название пламягасителей. В качестве таких веществ используют, например, NaHCO_3 . Роль пламягасителя сводится к понижению температуры в составе и образованию при разложении инертного газа (CO_2), наличие которого уменьшает контакт паров красителя с воздухом.

Содержание компонентов в хлоратных составах цветных сигнальных дымов, не содержащих пламягасителя, составляет примерно:

Хлората калия	30 ± 10%
Углевода	20 ± 5%
Красителя	50 ± 5%
Цементатора — смолы	0 — 5%

Введение цементатора необходимо только в том случае, когда производится гранулирование дымовых составов. Операция грану-

лирования проводится для того, чтобы увеличить поверхность горения состава и тем самым уменьшить общее время дымообразования. Кроме того, гранулирование состава способствует улучшению цвета дыма, так как в гранулированном составе пары красителя быстрее могут удаляться из сферы реакции и не должны проходить через нагретый до высокой температуры шлак, имеющий в некоторых случаях весьма плотную консистенцию. Диаметр изготавливаемых гранул хлоратных составов составляет от 2 до 5 мм.

Составы сигнальных дымов должны сгорать без доступа к ним кислорода воздуха. Для этого состав помещают в пористую оболочку — мешковину или в картонную или жестяную шашку с рядом отверстий для выхода дыма. При доступе кислорода воздуха температура горения состава значительно повысится за счет догорания окиси углерода $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 140 \text{ ккал}$, что сопровождается образованием пламени и ведет к почти полному сгоранию окрашенных паров красителя.

Следует заметить, что при взаимодействии компонентов состава без образования пламени все же происходит частичное разложение красителей. Количество дыма, образующегося при сгорании хлоратных дымовых составов, составляет обычно от 30 до 70% от первоначального веса красителя и, кроме того, сам возгон содержит лишь 60—80% красителя (остальные 20—40% приходятся на продукты его разложения — смолы).

В табл. 81 приведены рецепты хлоратных составов цветных сигнальных дымов.

Таблица 81

Рецепты хлоратных составов цветных сигнальных дымов

Наименование компонентов	Цвет дыма, образующегося при горении состава								
	красный		желтый		зеленый		синий		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Хлорат калия	30	35	30	34	34	35	25	35	30
Сахар молочный	—	25	20	25	25	25	25	5	20
Сахар свекловичный	28	—	—	—	—	—	—	—	—
Паратонер	31	—	—	—	—	—	—	—	—
Родамин Б	11	40	—	—	—	—	—	—	—
Аурамин	—	—	40	41	27	12	—	—	—
Хризондин	—	—	10	—	—	—	—	—	—
Метиленовая голубая	—	—	—	—	—	—	—	60	—
Индиго	—	—	—	—	14	28	—	—	—
1,4-диметиламиноантралинон	—	—	—	—	—	—	50	—	—
Судан синий G	—	—	—	—	—	—	—	—	50

Как видно из табл. 81, зеленый дым получается при совместной возгонке желтого и синего красителей. Указаний на индивидуальные краситель, который при возгонке давал бы зеленый дым хорошего качества, в литературе нет.

Из составов, содержащих нитраты, можно указать следующий:

Нитрата натрия	25%
Опилек древесных	35%
Родамина	40%

Существенным недостатком этого состава является его большая гигроскопичность.

Для пристрелки при артиллерийской стрельбе употребляют смеси органических красителей со взрывчатыми веществами. Так, например, в чехословацком патенте¹ указывается, что для получения цветного дыма может быть использована смесь аммонала с тонкоизмельченным красителем (паратонером или индиго). При достаточно хорошем измельчении компонентов и их равномерном смешении при взрыве будет происходить возгонка органических красителей с образованием цветного дыма. Немецкие целеуказательные снаряды в 1941—1945 гг. снаряжались смесями высокоэффективных ВВ (тэн, гексоген) с азокрасителями. Содержание красителей в таких смесях составляло 55—65%.

§ 5. Методы испытания составов цветных дымов

Специальные исследования составов цветных дымов заключаются в изучении свойств образующегося при их сгорании цветного дыма. Чаше других производятся следующие испытания:

- 1) определение общего количества дыма, получающегося при сгорании 1 г дымового состава;
- 2) определение устойчивости дыма в воздухе, а также определение размеров дымовых частиц;
- 3) определение цветности дыма.

Эти испытания проводятся в такой же дымовой камере, как и для исследования свойств маскирующих дымов.

Определение общего количества дыма, образующегося при сжигании в камере дымового состава, производится взвешиванием до и после опыта стеклянных пластинок (размером 9×12 см), помещаемых на дно и боковые стенки камеры.

Устойчивость цветного дыма в воздухе можно определить по любому из методов, принятых для исследования стабильности аэрозолей.

Цветность дымов можно определять методами, применяемыми для измерения цвета окрашенных тканей и вообще всех цветных материалов. Правда, здесь приходится иметь в виду лишь определение цвета дыма в отраженном свете, но именно это определение и представляет собой наибольшую ценность.

С. Рубанович при определении цветовых характеристик сигналь-

¹ № 46. 542, 1934.

ных дымов в отраженном свете на спектрофотометре Пульфриха получила результаты, приведенные в табл. 82.

Определение цвета дыма в проходящем свете не представляет для пиротехников особого интереса и не позволяет судить о качестве получаемого дыма.

Таблица 82
Цветовые характеристики сигнальных дымов

Состав сигнального дыма в %	Цветовые характеристики дыма		
	цветовой тон в тц	чистота цвета p в %	яркость дыма в отно- сительных единицах
Хлората калия—40, аурамина—26, хризидина—14, углеводов—20	584	75	12,6
Хлората калия—40, жироранжа—20, родамина—20, углеводов—20	600	54	8,9
Хлората калия—40, оксалата аммония—7, метиленовой голубой—40, углеводов—13	487	11	14,1

ЛИТЕРАТУРА

1. Амиантов Н. И., Химия и технология полупродуктов и красителей, Госхимиздат, М.—Л., 1947.
2. Коган И. А., Химия красителей (синтетических), ОНТИ, М., 1938.
3. Справочник химика, т. III, 1952, стр. 1018—1132, ОНТИ, М.
4. Вицингер Р., Органические красители, ОНТИ, Л., 1936.
5. Справочник Schultz, Farbstofftabellen, Berlin, 1931.
6. Справочник Rowe, Colour Index, London, 1924.
7. «Цветные сигнальные дымы», Chem. Eng. News, 22, 1990—91 и 2056, 1944.
8. Киффер В. и Реско М., Цветные сигнальные дымы, J. Chem. Educ., 22, № 8, 385—86, 1945.
9. Goldenson J., Danner C., Chem. Eng. News, 26, 1976—78, 1948.

Глава XX

ВОСПЛАМЕНИТЕЛЬНЫЕ СОСТАВЫ

§ 1. Назначение воспламенительных составов и предъявляемые к ним требования

Воспламенительные составы предназначаются для зажигания основных пиротехнических составов (осветительных, дымовых и др.)¹. Действие воспламенительного состава заключается в про-

¹ Воспламенительные составы, содержащие инициирующие ВВ и предназначенные для снаряжения капсулей-воспламенителей, здесь не рассматриваются. По данному вопросу см. книги П. Ф. Бубнова и И. П. Сухова, Средства инициирования, Оборонгиз, 1945. П. П. Карлова, Средства инициирования, Оборонгиз, 1945.

гревании небольшого участка поджигаемого основного состава до температуры воспламенения.

Отсюда следует, что чем выше температура самовоспламенения (вспышки) основного состава, тем более «сильный» воспламенительный состав требуется для возбуждения в нем реакции горения.

Воспламенение составов, температура вспышки которых не выше 500—600° С, не представляет особых затруднений.

Воспламенение составов, температура вспышки которых выше 1000° С, осуществляется с большим трудом. Для воспламенения таких составов (например, термитов), особенно если они находятся в запрессованном состоянии, приходится подбирать специальные воспламенительные и переходные составы.

К воспламенительным составам предъявляются следующие специальные требования:

1) они должны легко воспламеняться от сравнительно небольшого теплового импульса; температура вспышки любого воспламенительного состава должна быть не выше 500° С;

2) температура горения воспламенительных составов должна быть на несколько сот градусов выше, чем температура вспышки поджигаемых ими основных составов.

Кроме того, в некоторых случаях требуется, чтобы воспламенительный состав выделял при горении мало света, чтобы избежать демаскировки бойцов.

Иногда к воспламенительным составам предъявляется также требование выделять при горении минимальное количество газов; такие воспламенительные составы не вполне точно называются «безгазовыми» воспламенительными составами.

Зажигательное действие воспламенительных составов обуславливается, главным образом, тем количеством тепла, которое передается основному составу от образующихся при горении шлаков. Отсюда следует, что зажигательное действие воспламенительного состава будет тем сильнее, чем выше температура его горения и чем большее количество шлака останется после его сгорания на поверхности поджигаемого основного состава.

У жидких шлаков поверхность соприкосновения с поджигаемым составом будет больше, чем в случае неплавящихся твердых шлаков, а следовательно, больше будет и количество тепла, передаваемое ими основному составу в единицу времени.

Кроме того, опытом установлено, что наилучшее зажигательное действие оказывают медленно горящие воспламенительные составы, обеспечивающие достаточное время для передачи тепла зажигаемому основному составу. Поэтому в пиротехнических средствах воспламенительные составы применяются почти всегда в спрессованном виде.

§ 2. Рецепты воспламенительных составов

При составлении воспламенительных составов должны быть использованы окислители, легко и по возможности при сравни-

тельно невысокой температуре отдающие свой кислород, и легко окисляющиеся горючие.

Окислителей, легко отдающих свой кислород, — много. К числу их относятся перманганаты, хлораты, нитраты щелочных металлов и др. Но, исходя из требования невысокой чувствительности состава к механическим воздействиям, значительно чаще других в качестве окислителя в воспламеняющих составах используют нитрат калия.

В качестве легко окисляемых горючих чаще других используются древесный уголь, идитол, затем антимоний и др.

Для легко воспламеняющихся основных составов, как, например, хлоратных составов сигнальных дымов или хлоратных составов сигнальных огней, вполне возможно применение воспламеняющих составов, близких по своим рецептам к дымным порохам.

В качестве таких воспламеняющих составов можно привести например, следующие рецепты:

1		2	
Нитрата калия	63%	Нитрата калия	55%
Серы	15%	Серы	19%
Антимония	11%	Антимония	10%
Пороховой мякоти	11%	Реальгара	10%
		Декстрина	6%

Примерно равным этим составам по силе зажигающего действия является воспламеняющий состав, указываемый И. В. Быстровым¹:

Нитрата калия	75%
Древесного угля	15%
Идитола	10%

Немного более интенсивное зажигающее действие будет оказывать состав, использовавшийся раньше для воспламенения осветительных составов в авиабомбах:

Нитрата бария	44%
Нитрата калия	34%
Серы	11%
Шеллака	11%

Для усиления зажигающего действия воспламеняющих составов в них вводят в качестве дополнительного горючего магнесийный порошок, оставляющий после сгорания твердый шлак окиси магния.

¹ И. В. Быстров, Краткий курс пиротехники, Оборонгиз, 1940.

И. В. Быстров указывает, что для воспламенения многих осветительных составов можно применять следующий состав:

Нитрата калия	75%
Магния	15%
Идитола	10%

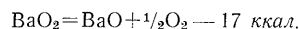
В Германии для воспламенения осветительных составов раньше употреблялась смесь следующего состава:

Нитрата бария	30%
Нитрата калия	30%
Магния	26%
Древесного угля (содержащего 60% углерода)	13%
Шеллака	1%

Для воспламенения составов, содержащих в качестве основного горючего алюминий и имеющих высокую температуру вспышки, следует употреблять воспламеняющие составы, содержащие не менее 15—20% магниевого порошка.

При изготовлении воспламеняющих составов к трассирующим изделиям в качестве окислителя чаще других используют перекись бария — BaO₂.

Перекись бария отдает свой кислород при более высокой температуре, чем нитрат калия, но процесс ее распада требует затраты очень небольшого количества тепла



При распаде BaO₂ вес твердого остатка составляет 91% от веса окислителя.

В качестве примеров воспламеняющих составов для трассиров можно привести следующие рецепты:

1		2	
Перекиси бария	80%	Нитрата бария	48%
Магния	18%	Перекиси бария	30%
Цементатора	2%	Магния	13%
		Идитола	9%

Многочисленные немецкие воспламеняющие составы для трассиров, применявшиеся во время второй мировой войны, содержали, кроме перекиси бария, магния и цементаторов, следующие вещества: нитрат бария, свинцовый сурик, пикрат стронция, тетранитрокарбазол, силицид кальция, оксалат натрия, графит и др.

Сильным воспламеняющим действием обладают составы термитного типа:

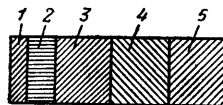
1		2	
Окиси железа	69%	Окиси кремния	55%
Магния	31%	Магния	45%

но воспламенение их самих осуществляется уже с известным трудом.

В том случае, когда даже усиленными воспламенительными составами не удастся зажечь основной пиротехнический состав, применяют так называемые переходные или промежуточные составы.

Переходные составы получают, смешивая в известных пропорциях воспламенительный и основной составы. Один из случаев применения переходного состава был уже разобран на примере воспламенения спрессованного железо-алюминиевого термита (см. фиг. 44).

Для зажжения некоторых особо трудно воспламеняющихся основных составов приходится иногда применять одновременно не-



Фиг. 57. Схема воспламенения трудно воспламеняющихся пиротехнических составов.

1—пороховая мякоть; 2—воспламенительный состав; 3—переходный состав, состоящий из воскового пламенительного и основного составов, взятых в соотношении 3:1; 4—то же в соотношении 1:1; 5—основной состав.

сколько переходных составов, из которых переходный состав, непосредственно соприкасающийся с основным составом, содержит наименьшее количество воспламенительного состава (фиг. 57).

Особым видом воспламенительных составов являются терочные составы, воспламенение которых осуществляется трением о них каким-либо предметом («теркой»), на который также нанесен специальный пиротехнический состав.

Рецепты терочных составов близки к рецептам составов, употребляющихся в спичечном производстве.

Примером может служить один из терочных составов, содержащий 60% хлората калия; 30% антимония и 10% смолы.

Терку для данного случая покрывают следующим составом: 56% красного фосфора; 24% стеклянного порошка; 20% идитола.

Терочные составы очень чувствительны к трению и весьма опасны в обращении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шиллинг Н. А., Курс дымных порохов, Оборонгиз, М., 1940.
2. Бубнов П. Ф. и Сухов И. П., Средства инициирования, Оборонгиз, М., 1945.
3. Быстров Г. П., Спичечное производство, Гослесбумиздат, М.—Л., 1950.
4. Справочник спичечника, т. 1, Гослестехиздат, 1947.

Глава XXI

ПРОЧИЕ ВИДЫ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ. ПРИМЕНЕНИЕ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Кроме рассмотренных выше видов пиротехнических составов, существуют еще некоторые пиротехнические составы, использующиеся для различных специальных целей. Иногда они по своим рецептам довольно близки к зажигательным, осветительным или к другим уже описанным составам; в других же случаях специальное их назначение определяет и необходимость создания нового своеобразного рецепта.

Чаще других для специальных целей применяются следующие виды составов:

1. «Безгазовые» или малогазовые составы, находящие себе применение в дистанционных трубках и взрывателях, в электрозапалах замедленного действия и в некоторых специальных нагревательных изделях.

2. Реактивные (динамические) составы, используемые как в пиротехнических, так и в пепиротехнических ракетах.

3. Имитационные и свистящие составы, назначение которых понятно из самого названия.

Кроме того, существуют специальные рецепты пиротехнических составов, используемых при изготовлении фейерверков и при киносьемках.

Эти последние два вида пиротехнических составов не рассматриваются в данной книге; описание их изготовления и свойств дается в специальной литературе, приведенной в конце главы.

§ 1. «Безгазовые» и малогазовые составы

Отличительным свойством, присущим большинству составов этого типа, является малая зависимость скорости горения от внешнего давления. Это их свойство является весьма ценным в том случае, когда эти составы используются в дистанционных трубках и взрывателях.

В этом последнем случае также должен быть невелик и температурный коэффициент (см. гл. X, § 2) скорости горения; этому требованию, однако, удовлетворяют далеко не все «безгазовые» составы.

Кроме того, дистанционные составы должны удовлетворять всем требованиям, предъявляемым к обычным трубчатым порохам; из этих требований особо важными являются легкая воспламеняемость состава и безотказность воспламенения с их помощью следующего звена огневой цепи (например, капсуля-воспламенителя).

Термин «безгазовые» составы ставится нами в кавычки по той причине, что в самый момент реакции, протекающей с развитием

высокой температуры, эти составы образуют некоторое количество газообразных продуктов, при охлаждении превращающихся в твердые вещества.

Но количество образующихся в момент реакции горения газообразных продуктов у составов этого типа невелико и потому их можно назвать малогазовыми составами уже без кавычек.

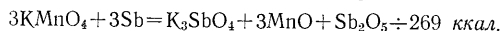
В качестве окислителей в малогазовых составах используют чаще всего соединения свинца, хрома и марганца, например, Pb_3O_4 , PbO , $PbCrO_4$, $BaCrO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, а также BaO_2 , дающие при распаде металлический свинец (температура кипения $1744^\circ C$) и труднотлетучие окиси: Cr_2O_3 , BaO , MnO и др.

В качестве горючих в малогазовых составах используют Zr , Sb , Si , $FeSi_2$ и др.

В патентной литературе указывается большое количество разнообразных рецептов малогазовых составов. В качестве примера можно привести следующие рецепты¹:

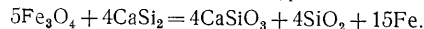
1. CuO —60%, Zr —40%;
2. Pb_3O_4 —35÷80%, Zr —65÷20%;
3. $PbCrO_4$ —39%, PbO —44%, $FeSi_2$ —16%;
4. Pb_3O_4 —76÷84%, Si —18÷22%, нитроцеллюлоза—3÷5%;
5. $PbCrO_4$ —63%, Pb_3O_4 —25%, Si —12%, нитроцеллюлоза—0,3%;
6. Pb_3O_4 —70%, Si —30%.

Для изготовления замедлителей к электрозапалам замедленного действия по литературным указаниям² находят себе применение безгазовый состав, содержащий 56% $KMnO_4$ и 44% Sb , реакция горения которого может быть выражена уравнением:



Для той же цели может быть использован состав, содержащий 5% хлората калия, 47% селена и 48% металлического висмута³.

«Безгазовые» составы находят себе применение и для подогрева пищи (консервов, супа и пр.) в фронтовых условиях. Для этой цели во время второй мировой войны англичане использовали состав: 81% магнитной окиси железа и 19% силицида кальция, процесс горения которого может быть выражен уравнением



В заключение следует отметить, что многие «безгазовые» или малогазовые составы по своим свойствам близки к термитам или к термитно-зажигательным составам, но отличаются от них большей легкостью воспламенения, а в некоторых случаях и большей скоростью горения.

¹ Состав 1 — шведский патент 130.717, 1951; состав 2 — канадский патент 471.931, 1951.

² Д. Тэйлор, Безгазовые реакции, The Advancement of Science, 8, № 29, 96, 1951.

³ Американский патент 2.607.672, 1952.

§ 2. Реактивные (динамические) составы

Реактивные (динамические) составы предназначаются для снаряжения движущихся пиротехнических изделий — ракет. Среди них значительное место занимают составы, близкие по своим рецептам к черному пороху.

Подробное рассмотрение свойств этих составов выходит, однако, за рамки нашей книги и поэтому здесь приводятся лишь некоторые общие соображения.

Реактивные составы должны удовлетворять следующим специальным требованиям:

- 1) иметь некоторую строго определенную скорость горения;
- 2) в результате их горения должно выделяться максимальное количество газообразных продуктов реакции;
- 3) при горении они должны оставлять минимальное количество шлака, который должен быть рыхлым и легко выбрасываться из оболочки образующимися при горении газами.

При применении в качестве реактивного состава пороховой мякоти для замедления процесса горения несколько изменяют процентное содержание ее компонентов, а иногда даже вводят специальные замедлители.

Зависимость скорости горения тройных смесей от содержания в них селитры, серы и угля показана в табл. 83 и 84¹.

Таблица 83

Состав пороха в %			Время горения в дистанционном кольце в сек.
нитрат калия	сера	уголь	
75	10	15	12,4
75	10	12	16,9
80	10	10	24,2
81	10	9	25,8
84	10	6	49,7
87	10	3	Не горит

Таблица 81

Состав пороха в %			Время горения в дистанционном кольце в сек.
нитрат калия	сера	уголь	
75	1	24	10,9
75	4	21	11,2
75	7	18	11,8
75	10	15	12,4
75	13	12	13,2
75	20	4	28,8

Согласно литературным указаниям², делались попытки применить в качестве ракетного топлива состав, содержащий 75% перхлората калия и 25% асфальта, снаряжение которого осуществлялось путем заливки при повышенной температуре.

§ 3. Имитационные и свистящие составы

Имитационные составы предназначаются для снаряжения ими различных учебных пиротехнических изделий, которые при своем

¹ Заимствованы из книги Н. А. Шиллинга, Курс дымных порохов, 1940.

² Г. Зейферт и др., Физика ракеты, переводная статья в УФН, 34, вып. 1, 1948.

действию должны давать внешний эффект, близкий к эффекту настоящих боевых изделий, но отнюдь не обладать поражающим действием. Отсутствие поражающего действия достигается изготовлением оболочки имитационных изделий из картона, пластмассы или других подобных материалов.

Некоторые имитационные изделия имеют своим назначением имитацию эффекта, получающегося при разрыве фугасных снарядов, винтовочных гранат и т. п. Такие имитационные изделия должны давать при своем действии сильный звук, напоминающий звук разрыва фугасного снаряда или другого объекта; кроме того, желательно, чтобы действие имитационных изделий сопровождалось образованием некоторого количества дыма, сходного по цвету с дымом, образующимся при взрыве ВВ.

Для получения сильного звукового эффекта имитационные изделия снаряжают зерненым порохом или смесью перхлората калия с алюминиевой пудрой. В частности, для этой цели может быть использован состав из 70% перхлората калия и 30% алюминия, близкий по своим свойствам к составам фотосмесей. Такой состав, взятый в порошкообразном состоянии, при воздействии на него обычным тепловым импульсом сгорает почти мгновенно с сильным звуковым эффектом и световой вспышкой, выделяя при этом некоторое количество белого дыма.

Имитационные составы, которые выделяют при сгорании серый или черный дым, должны содержать известное количество богатых углеродом органических соединений (нафтадина, антрацена и т. п.).

Существуют также имитационные изделия, выделяющие при своем действии цветной дым; такие изделия применяются во время маневров для условного обозначения места попадания химических или зажигательных снарядов или бомб, взрыва минных полей и т. п. Для снаряжения этих изделий употребляют обычные составы цветных дымов, для замедления горения которых иногда добавляют в изделия некоторое количество древесных опилок. Иногда также для различных целей применяются свистящие пиротехнические составы. Звуковой эффект, похожий на свист, можно получать при сжигании составов, содержащих пикрат калия, например, 15÷30% нитрата калия и 85÷70% пикрата калия. Получаемый звуковой эффект объясняется большой скоростью сгорания составов, содержащих пикрат калия.

Аналогичный звуковой эффект получается также и при сгорании смесей: 50÷75% хлората калия, 50÷25% галловой кислоты.

§ 4. Применение пиротехнических составов в народном хозяйстве

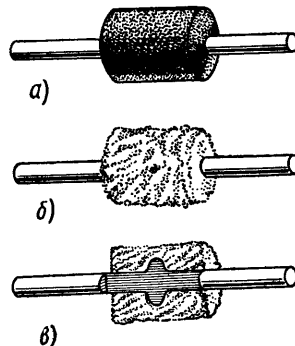
Использование пиротехнических средств и составов в народном хозяйстве, в искусстве и при исследовательских работах становится с каждым годом все более разнообразным и все более значительным.

Особенно большое и разнообразное применение находят себе термитные составы. Уже в течение многих лет они используются

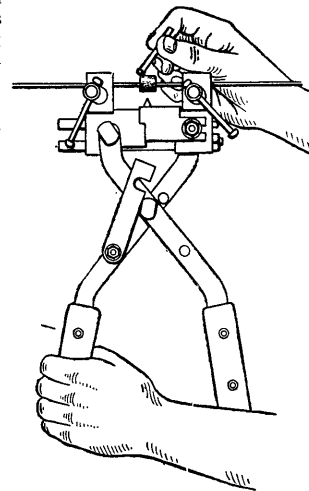
для получения многих редких и ценных металлов. Применение термитных составов для сварки рельсов также является общеизвестным.

За последние годы разработаны новые термитные составы, используемые при сварке телефонно-телеграфных проводов.

А. Каждый, описывая приемы сварки стальных проводов при помощи пиропатронов, указывает, что «пиропатрон (см. фиг. 58,а) представляет собой цилиндрическую шашку с продольным отверстием, спрессованную из магниевого термита и воспламенительного состава и снабженную запальной головкой». Размеры пиропатронов невелики, а вес их в зависимости от диаметра свариваемых проводов составляет всего от 7 до 16 г. При горении магниевого термита развивается высокая температу-



Фиг. 58. Термитно-муфельная шашка (пиропатрон) до и после сварки.



Фиг. 59. Устройство для сварки проводов при помощи пиропатрона.

ра, вполне достаточная для осуществления сварки проводов, а шлак, остающийся после его сгорания, сохраняет форму пиропатрона (фиг. 58,б).

Как видно из фиг. 59, при сварке концы проводов сближаются при помощи специальных клещей, надетую на место стыка термитно-муфельную шашку поджигают; когда она сгорит, концы проводов сжимаются клещами и образуют после остывания прочный сварной шов.

Разработанный в ЦНИИ МПС рецепт медного термита [64% CuO, 16% ферромарганца (80% Mn), 20% сплава CuAl

¹ А. Н. Кукин, Новые виды термитной сварки, Трансжелдориздат, М., 1951.

(46% Al)] — нашел себе широкое применение для приварки к рельсам стыковых соединений. «Восстановленный металл, — пишет А. Н. Кукин¹, — представляет собой беспористую марганцовистую бронзу, надежно сваривающую конец стыкового соединителя с головкой рельса».

Для приварки заземляющих проводников к металлическим конструкциям употребляют термит состава: 72,5% Fe_3O_4 , 18% Al, 4,5% Mg, 5% сплава FeMn (~1:1).

Термитные составы используют также в строительстве и в горном деле при земляных работах для разогрева зимой мерзлого грунта. В некоторых случаях является полезным применение термитов для борьбы с ледяными заторами.

Различные пиротехнические сигнальные средства нашли применение на железнодорожном и в воздушном транспорте, в морском и речном флоте. Дымовые составы на основе инсектицидных веществ применяют для борьбы с вредными насекомыми.

Дымовые составы используют также для защиты садов (в особенности citrusовых) от заморозков, для исследования воздушных потоков в атмосфере и в различных установках.

Составы цветных огней и составы белого, черного и цветных дымов широко используют при киносъемках, — съемка цветных фильмов немислима сейчас без этих пиротехнических средств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баум Ф. А., Трубочные пороха и дистанционные составы, Оборонгиз, М., 1940.
2. Шиллинг Н. А., Курс дымных порохов, Оборонгиз, М., 1940.
3. Цандер Г. А., Проблема полета при помощи реактивных аппаратов, Оборонгиз, М., 1947.
4. Кондратюк Ю. В., Завоевание межпланетных пространств, Оборонгиз, М., 1947.
5. Применко А. Е., Реактивные двигатели, их развитие и применение, Оборонгиз, М., 1947.
6. Фрейман А. А., Краткий курс пиротехники, Оборонгиз, М., 1940.
7. Ключев А. И., Справочник по пиротехническим средствам германской армии, Воениздат, М., 1943.
8. Каждан А., Новый способ сварки стальных проводов, две статьи в журнале «Вестник связи» № 5—6 за 1944 г. и № 8 за 1945 г.
9. Кукин А. Н., Новые виды термитной сварки, Трансжелдориздат, М., 1951.
10. Жаброва Г. М., Тепло без пламени, Изд. АН СССР, М., 1945.
11. Барнес Х., Ледотехника, Госэнергоиздат, М., 1934. Перевод с английского.
12. Лихачев В. А., Пиротехника в кино, Госкиноиздат, М., 1944.
13. Солодовников В. М., Пиротехника (производство и сжигание фейерверка), Оборонгиз, М.—Л., 1938.
14. Романов Л., Опыты с термитом в Уральской химической лаборатории, Статья в Горном журнале, 1903, № 8, стр. 205—222.
15. Ключников Н. Г., Руководство по неорганическому синтезу, ГНТИ, 1953, М.—Л., гл. I, Металлотермические реакции.
16. Bulletin de l'Association Suisses des Electriciens, № 2, 1944.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ I

РАСТВОРИМОСТЬ В ВОДЕ НЕКОТОРЫХ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Соединение	Количество вещества в 100 г раствора в 2	Соединение	Количество вещества в 100 г раствора в 2
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	CuS	$3,4 \cdot 10^{-5}$
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0,16	Cu_2S	$5 \cdot 10^{-5}$
$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1,8	HgS	$1 \cdot 10^{-6}$
$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	7	MgCO_3	$9,4 \cdot 10^{-3}$
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	CaCO_3	$1,4 \cdot 10^{-3}$
MgF_2	$8,7 \cdot 10^{-3}$	SrCO_3	$1 \cdot 10^{-3}$
CaF_2	$1,6 \cdot 10^{-3}$	BaCO_3	$1,7 \cdot 10^{-3}$
SrF_2	$1,2 \cdot 10^{-2}$	MgC_2O_4	$3 \cdot 10^{-2}$
BaF_2	0,16	CaC_2O_4	$6 \cdot 10^{-4}$
PbF_2	$6,4 \cdot 10^{-2}$	SrC_2O_4	$5 \cdot 10^{-3}$
NaF	3,8	BaC_2O_4	$1 \cdot 10^{-2}$
Na_2SiF_6	0,6	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,25
Hg_2Cl_2	$0,5 \cdot 10^{-4}$	SrSO_4	$1,1 \cdot 10^{-2}$
CaS	$1,5 \cdot 10^{-2}$	BaSO_4	$2,5 \cdot 10^{-4}$
Sb_2S_3	$1,8 \cdot 10^{-4}$	H_3BO_3	4
As_2S_3	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	2

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ ОКИСЕЙ, ФТОРИДОВ, ХЛОРИДОВ
И СУЛЬФИДОВ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

(по справочнику „Термические константы неорганических веществ“, 1949)

Элемент	Соединение	Молекулярный вес соединения	Теплота образования в ккал			
			на 2 моль соединения Q	на 1 г элемента Q_1	на 1 г соединения Q_2	на 1 г атом соединения Q_3
Al	Al ₂ O ₃	102	393	7,3	3,9	79
	AlF ₃	84	329	12,1	3,9	82
	AlCl ₃	136	167	6,2	1,2	40
	Al ₂ S ₃	150	140	2,6	0,9	28
Mg	MgO	40	146	6,0	3,6	73
	MgF ₂	62	264	10,9	4,2	88
	MgCl ₂	95	153	6,4	1,6	50
	MgS	56	84	3,5	1,5	42
Si	SiO ₂	60	208	7,4	3,5	69
	SiF ₄	104	360	12,8	3,5	72
	SiCl ₄	170	150	5,3	0,9	30
	SiS ₂	92	34	1,2	0,4	11
C	CO ₂	44	94	7,8	2,1	31
	CF ₄	88	165	13,7	1,9	18
	CCl ₄	154	25	2,1	0,2	5
	CS ₂	70	-21	-1,8	-0,3	-7
Na	Na ₂ O	62	99	2,2	1,6	33
	NaF	42	136	6,0	3,2	68
	NaCl	58	98	4,3	1,7	49
	Na ₂ S	78	87	1,7	1,1	29
Zn	ZnO	81	83	1,3	1,0	41
	ZnF ₂	103	179	2,8	1,7	60
	ZnCl ₂	136	100	1,5	0,7	33
	ZnS	97	48	0,7	0,5	24

Продолжение

Элемент	Соединение	Молекулярный вес соединения	Теплота образования в ккал			
			на 2 моль соединения Q	на 1 г элемента Q_1	на 1 г соединения Q_2	на 1 г атом соединения Q_3
Cu	CuO	80	38	0,6	0,5	19
	CuF ₂	102	130	2,0	1,3	43
	CuCl ₂	134	52	0,8	0,4	17
	CuS	96	12	0,2	0,1	6
Pb	PbO	223	52	0,3	0,2	26
	PbF ₂	245	160	0,8	0,6	53
	PbCl ₂	278	86	0,4	0,3	29
	PbS	239	22	0,1	0,1	11
Hg	HgO	217	21	0,1	0,1	11
	HgCl ₂	271	54	0,3	0,2	18
	HgS	233	16	0,7	0,07	8

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

СООТНОШЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ В НЕКОТОРЫХ ДВОЙНЫХ СМЕСЯХ
И ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ СГОРАНИЯ ЭТИХ СМЕСЕЙ

Состав смеси в %		Основные продукты реакции горения	Тепловой эффект в ккал г
окислитель	горючее		

1. Смеси с нулевым кислородным балансом

KMnO ₄	72,1	Mg	27,9	K ₂ O, MnO, MgO	1,42
NaNO ₃	65,5	Al	34,5	Na ₂ O, N ₂ , Al ₂ O ₃	1,66
Pb(NO ₃) ₂	75,3	Al	24,7	Pb, N ₂ , Al ₂ O ₃	1,48
CaSO ₄	65,5	Al	34,5	CaS, Al ₂ O ₃	1,36
BaSO ₄	76,5	Al	23,5	BaS, Al ₂ O ₃	1,31
KClO ₃	87,0	C	13,0	KCl, CO ₂	1,11
KClO ₃	52,0	Sb ₂ S ₃	48,0	KCl, Sb ₂ O ₃ , SO ₂	0,42
BaO ₂	82,5	Al	17,5	BaO, Al ₂ O ₃	0,61
Pb ₃ O ₄	90,5	Al	9,5	Pb, Al ₂ O ₃	0,44

Продолжение

Состав смеси в %				Основные продукты реакции горения	Тепловой эффект в ккал/г
окислитель		горючее			
MnO ₂	70,8	Al	29,2	Mn, Al ₂ O ₃	1,05
SiO ₂	62,7	Al	37,3	Si, Al ₂ O ₃	0,64
H ₂ O	43,9	Mg	56,1	H ₂ , MgO	1,86
Na ₂ C ₂ O ₄	57,9	Mg	42,1	Na, C, MgO	1,17
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ ·H ₂ O	55,4	Mg	44,6	C, H ₂ , MgO	1,70

2. Бескислородные смеси

PbF ₂	91,3	Mg	8,7	Pb, MgF ₂	0,40
CuF ₂	80,8	Mg	19,2	Cu, MgF ₂	0,98
FeF ₃	80,7	Al	19,3	Fe, AlF ₃	0,56
CCl ₄	76,1	Mg	23,9	C, MgCl ₂	1,38
PbCl ₂	92,0	Mg	8,0	Pb, MgCl ₂	0,22
S	57,0	Mg	43,0	MgS	1,04
CuS	79,8	Mg	20,2	Cu, MgS	0,60

ВЗРЫВЧАТЫЕ СВОЙСТВА АММОНИЙНЫХ СОЛЕЙ И ИХ СМЕСЕЙ С ГОРЮЧИМИ

Наименование	Теплота взрыва в ккал/кг	Температура взрыва в °C	Расширение в бомбе Трауция в см ³
NH ₄ NO ₃	375	1121	198
NH ₄ ClO ₃	468	1617	240
NH ₄ ClO ₄	285	1147	193
NH ₄ ClO ₄ —90% Парафин—10%	1860	—	470

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

ГИГРОСКОПИЧЕСКИЕ ТОЧКИ НЕКОТОРЫХ СОЛЕЙ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 20° C

Вещество	Относительная влажность над насыщенным раствором в %	Вещество	Относительная влажность над насыщенным раствором в %
K ₂ Cr ₂ O ₇	98	(NH ₄) ₂ SO ₄	78
(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇	98	CuSO ₄ ·5H ₂ O	97
Na ₂ CrO ₄	60	CuCl ₂ ·2H ₂ O	56
NaCH ₃ CO ₂ ·3H ₂ O	75	FeSO ₄ ·7H ₂ O	96
K ₂ SO ₄	98	MgSO ₄ ·7H ₂ O	89
KN ₂ PO ₄	96	KCNS	50
KCH ₃ CO ₂	20	Лактоза	94
CaCl ₂ ·6H ₂ O	31		(при 25° C)

ПРИЛОЖЕНИЕ 6

ТВЕРДОСТЬ КОМПОНЕНТОВ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ ПО ШКАЛЕ МООСА

1. Элементы

B 9,5	Zr ~4,5	Al 2,9	Fe 4,5
Cr 9,0	Ti 4,0	Mg 2,6	Cu 2,5—3
Si 6,5	Sb 3,0	Ce 2,5	S 1,5—2,5
Mn ~6	Be ~3	Pb 1,5	Zn 2
			Графит . 0,5—1

2. Окислы

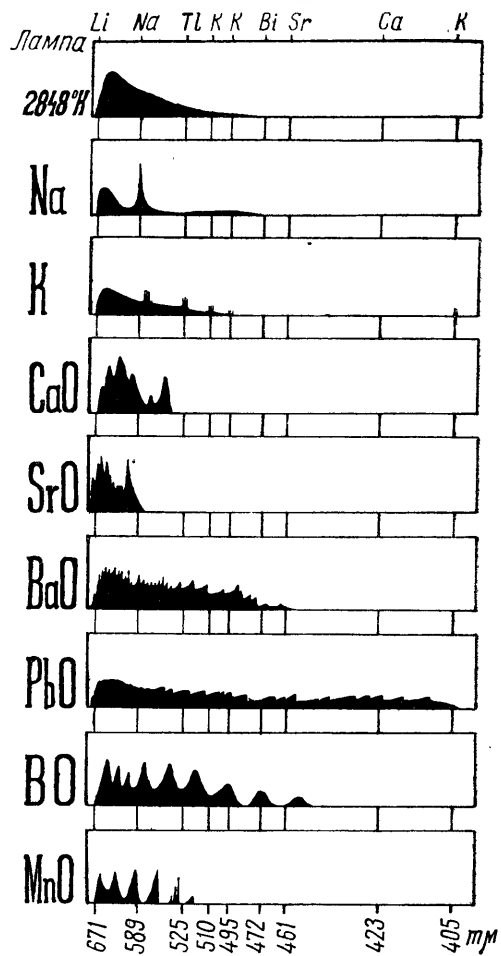
Al ₂ O ₃ (корунд) 9
SiO ₂ (кварц) 7
ZrO ₂ (бадделит) 6,5
Mn ₂ O ₃ (браунит) 6—6,5
Fe ₂ O ₃ 5,5—6,5
Cu ₂ O 3—4
Sb ₂ O ₃ 2—3
MnO ₂ (пирролюзит) 2—2,5

3. Окислители соли

KNO ₃ 2
Ca(NO ₃) ₂ 1,9
NaNO ₃ 1,5—2
CaSO ₄ (ангидрит) 3,5—4
CaSO ₄ ·2H ₂ O (гипс) 2
SrSO ₄ 3—3,5
BaSO ₄ 3—3,5

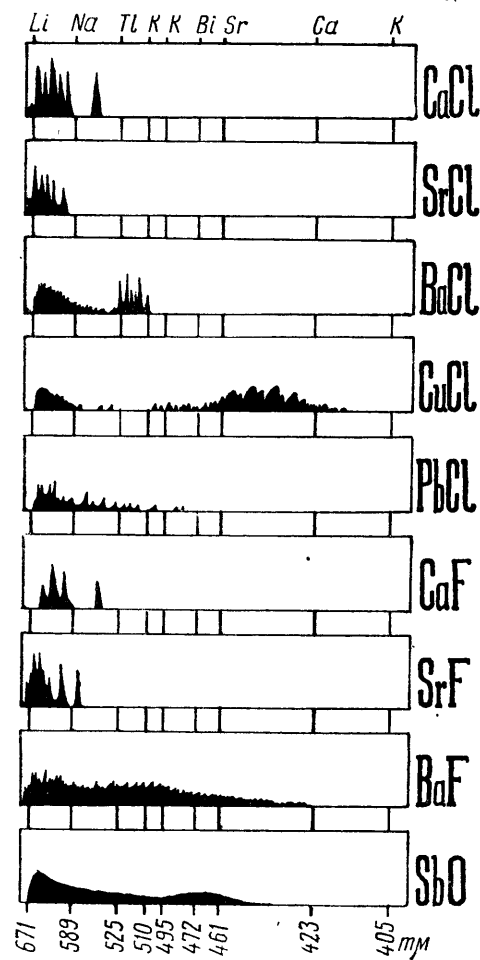
4. Сульфиды

Sb ₂ S ₃ 2	FeS ₂ (пирит) 5,5—6,5
As ₂ S ₃ 1,5—2	HgS 2—2,5
FeS 3—4	NiS 3—4
PbS 2,5	



Фиг. 60. Спектры пиротехнических пламен

К ПРИЛОЖЕНИЮ 8



с доминирующим носителем цветности.

5. Соли, окрашивающие пламя

SrCO_3	3,5	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	2—2,5
BaCO_3	3—3,5	Na_3AlF_6	2,5—3
NaCl (каменная соль)	2,5	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2,1—2,3
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1—1,5	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (малахит)	3,5—4

6. Разные вещества

H_3BO_3	3	Тальк	1
CaCO_3 (мрамор)	3—4	Воск	0,2
Стекло	4,5—6,5		

ПРИЛОЖЕНИЕ 7

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Соединение	Молекулярный вес	Теплота образования в ккал/моль	Температура плавления в °C
Mg_4Al_2	178	49	463
Mg_4Ca_3	218	43	721
Mg_3Si	75	—	1102
Mg_3Sb_2	316	68	961
Al_3Ca	131	51	692
Al_3Fe^*	137	25	1145
CaSi_2	96	218	990
Ca_2Si_2	136	178	1220
Ca_2Sb_2	364	160	585
FeSi_2	118	160	—

ПРИЛОЖЕНИЕ 8

СПЕКТРЫ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ ПЛАМЕН

Спектры пиротехнических пламен (фиг. 60, см. стр. 270—271) с доминирующими носителями цветности сняты Н. Ф. Жировым с применением оптического клина.

В случае монохлоридов и монофторидов в пламени присутствуют и окислы соответствующих металлов, образующихся при взаимодействии галогенидов с кислородом воздуха.

Спектр SbO дан предположительно — получен при горении металлической сурьмы.

* Рассыпается в порошок при хранении.

ПРИЛОЖЕНИЕ 9

ГОСТ НА ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

(по состоянию на 1 января 1954 г.)

№ по пор.	Наименование материалов	№ ГОСТ
1	Антрацен	ГОСТ 1720—42
2	Аурамин	ОСТ НКТП 2953
3	Бариевая селитра	ГОСТ 3777—47
4	Бумага патронная	ГОСТ 876—44
5	Бензин растворитель	ГОСТ 462—41
6	Бензин авиационный	ГОСТ 1012—46
7	Бензол	ОСТ 10463—39
8	Бертолетова соль	ГОСТ 2713—49
9	Битумы нефтяные	ГОСТ 1455—52
10	Бензин автомобильный	ГОСТ 2084—46
11	Бумага кабельная	ГОСТ 645—41
12	Бумага печатная	ОСТ ВКС 7737
13	Бумага оберточная	ГОСТ 777—41
14	Вереженное масло	ГОСТ 1642—50
15	Войлок подхомутовый	ОСТ НКЛП 37214
16	Ветошь	ГОСТ 5334—50
17	Графит	ОСТ 10555—40
18	Графит тигельный	ГОСТ 4596—49
19	Гипс	ГОСТ 125—41
20	Дихлорэтан технический	ГОСТ 1942—42
21	Декстрин кислотный	ГОСТ 6034—51
22	Дициандиамид	ОСТ 10179—39
23	Древесная мука	ГОСТ 911—51
24	Жиороанж	ОСТ НКТП 2951
25	Жидкое стекло	ГОСТ 962—41
26	Идитол	ГОСТ 2230—43
27	Калиевая селитра	ГОСТ 4217—48
28	Канифоль сосновая	ГОСТ 797—41
29	Кремнефтористый натрий	ГОСТ 87—41
30	Клей казеиновый	ГОСТ 3056—45
31	Клей мездровый	ГОСТ 3252—46
32	Картон переплетный	ОСТ НКЛес 8171/126
33	Краска масляная серодикая	ГОСТ 5786—51
34	Керосин тракторный	ГОСТ 1842—52
35	Клей костный	ГОСТ 2067—47
36	Лак бакелитовый	ГОСТ 901—46
37	Лак № 67 асфальтовый	ГОСТ 312—43
38	Марля	ОСТ 30116—40
39	Марля отбеленная	ОСТ 30112—40
40	Метиленовый голубой	ОСТ НКТП 2950

Продолжение

№ по пор.	Наименование материалов	№ ГОСТ
41	Натриевая селитра	ГОСТ 828—41
42	Нафталин технический	ГОСТ 1703—51
43	Нитки швейные хлопчатобумажные	ГОСТ 6309—52
44	Олифа натуральная	ОСТ НКПП—520
45	Олифа „Оксоль“	ОСТ НКТП 7474,581
46	Пороховая мякоть	ОСТ 40158
47	Перекись бария	ГОСТ 6054—41
48	Полихлорвиниловая смола	ГОСТ 3119—46
49	Парафин нефтяной	ГОСТ 784—42
50	Подпергамент	ГОСТ 1760—46
51	Пирит или серный колчедан флотационный	ГОСТ 444—51
52	Спирт этиловый ректификат	ГОСТ 5962—51
53	Стронций азотнокислый	ГОСТ 2820—45
54	Стронций углекислый	ГОСТ 2820—45
55	Сурик свинцовый	ГОСТ 1787—50
56	Сурьма	ГОСТ 1089—41
57	Сурик железный	ОСТ НКТП 7814,753
58	Сажа ламповая (пламенная)	ГОСТ 867—52
59	Сера очищенная для дымных порохов	ОСТ 40151
60	Тальк молотый	ГОСТ 879—52
61	Трикрезилфосфат	ГОСТ 5728—51
62	Трансформаторное масло	ГОСТ 982—43
63	Уголь для дымных порохов	ОСТ 40162
64	Ферросилиций	ГОСТ 1415—49
65	Фитиль зажигательный тлеющий	ГОСТ 2595—44
66	Хлористый аммоний	ГОСТ 2210—51
67	Церезия	ГОСТ 2488—47
68	Целлулоид	ГОСТ 576—41
69	Шнур огнепроводный (бикфордов шнур)	ГОСТ 3740—45

ПРИЛОЖЕНИЕ 10

СРЕДНИЕ ЗНАЧЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ ВОЗДУХА
НА РАЗНОЙ ВЫСОТЕ В УМЕРЕННЫХ ШИРОТАХ

Высота над уровнем моря в км	Давление в атм	Температура в °С	Высота над уровнем моря в км	Давление в атм	Температура в °С
0	1,00	—	8	0,37	—35
2	0,80	+5	10	0,27	—48
4	0,64	—6	12	0,20	—50
6	0,49	—20	14	0,15	—50

БИБЛИОГРАФИЯ

I. Русская литература по пиротехнике до 1917 г.

А. Книги

1. Михайлов О., Устав ратных, пушечных и других дел, касающихся до военной науки, ч. II, СПб, 1781 (Написано в 1607—1621 гг.).
2. Бухиер Я., Учение и практика артиллерии, М., 1711.
3. Данилов М. В., Довольное и ясное показание, по которому всякий может приготовить и делать фейерверки и разные иллюминации, М., 1779.
4. Положение о фейерверках. (Содержание: доклад Аракчеева, Положение о продаже фейерверков, ведомость фейерверочных штук и альбом их на 75 листах) 1809 г.
5. Демидов А. П., О происхождении увеселительных огней, изобретении пороха и систематическое описание ракетных панидюнов, СПб, 1820.
6. Челеев Ф. С., Полное и подробное наставление о составлении увеселительных огней с присовокуплением приготовления военных огнестрельных и зажигательных вещей, СПб, 1824.
7. Нат Э. А., Практика для пиротехников, СПб, 1845.
8. Румянцев П., Теоретическая и практическая пиротехника, М., 1852.
9. Матюкевич Ф. Ф., Собрание формул и рецептов составов потешной пиротехники, СПб, 1861.
10. Буш и Гофман, Военная пиротехника, 1862 (перев. с немецкого).
11. Константинов К. И., О боевых ракетах, СПб, 1864.
12. Чиколев В. Н., Руководство к приготовлению и сжиганию фейерверков с описанием устройства электрического освещения, М., 1868, 274 стр.
13. Дмитриев Г. Х., Подарок для любителей фейерверков, 1880.
14. Коломни В., Общедоступная пиротехника, 1880.
15. Геккель А. И., Библиографический указатель по русской и иностранной литературе по взрывчатым веществам с 1529 по 1882 гг., СПб, 1886.
16. Терпиловский К., Записки лаборатории для фейерверков артиллерии, 1891.
17. Степанов Ф. В., Пиротехника, Курс фейерверочного искусства, СПб, 1894, 730 стр.
18. Цытович П. С., Опыт рациональной пиротехники, СПб, 1894.
19. Симоненко П., Пиротехника, М., 1894.
20. Озерков Д., Общедоступная пиротехника, 1897.
21. Сапожников А. В., Военная пиротехника, Литографир. издание Михайловск. Артилл. Академии, 1897.
22. Николаев Н., Пиротехник-любитель, 1899.
23. Ровинский Д. А., Описание фейерверков и иллюминаций, Изд. Суворина, 1903.
24. Федоров П. А., Пиротехник-любитель, 1904.
25. Производство 3-дйом. светящих ракет, 1904.
26. Дзякович В. П., Описание 3-дйомов. светящей ракеты, 1913.
27. Ламмар А., Фейерверочное искусство, СПб, 1914.
28. Погребняков, Описание и способ снаряжения светящих снарядов, Петроград, 1916.

Б. Статьи в «Артиллерийском журнале»

1. Описание фейерверка, 1809, № 1, стр. 69.
2. Носов, Химическая теория лабораторных составов, 1839, № 2, стр. 1—38.
3. Высота, на которую поднимаются сигнальные ракеты, 1839, № 3, стр. 121—122.
4. Свечников, О фейерверочных составах, 1839, № 6, стр. 101—149.
5. Составы разноцветных огней, 1840, № 2.
6. Фадеев, Замечания относительно воспламеняемости состава красного огня с стропилом. Приготовление синего огня, 1841, № 3, стр. 154—158.
7. Опыты над зажигательными составами в снарядах, 1843, № 6.
8. Константинов К. И., Прибор для исследования цвета и напряжения цвета пиротехнических составов, 1846, № 4, стр. 106—111.
9. О приготовлении цветных лабораторных огней и предохранении их от самовозгорания, 1848, № 4, стр. 67—86.
10. О некоторых усовершенствованиях в фейерверочном искусстве, 1853, № 6, стр. 446.
11. Опыты над различными зажигательными составами, 1858, № 5.
12. Меры для отстранения самовоспламенения цветных фейерверочных огней, 1863, № 10, стр. 429—430.
13. Плещев А. И., Об употреблении магнезии в пиротехнике, 1869, № 3, стр. 625—626.
14. Константинов К. И., Усовершенствование фейерверков, 1870, № 4, стр. 533—599, № 5, стр. 717—751.
15. О введении светящихся ядер ген-майора Рейнтала, 1874, № 6, 516—537.
16. Сигнальные ракеты, их устройство и изготовление, 1875, № 5, стр. 324—364.
17. Поточский Н., Описание светящихся 3-дюйм. ракет, 1881, № 5, стр. 277—292.
18. Сазаюв, Причины и способы устранения преждевременного разрыва светящихся ракет, 1882, № 10, стр. 201—207.
19. Английские гранаты со звездками, 1884, № 2, стр. 30—36.
20. Пытович П., Пиротехнические составы, 1887, № 8, стр. 849—896.
21. Ордынский А., Пиротехнические заметки, 1888, № 6, стр. 613, № 7, 699—721.
22. Матюкевич Ф. Ф., Исследование составов белого огня с магнезией и другими телами, 1888, № 8, стр. 797—820.
23. Пытович П., О пиротехнических формулах, 1889, № 7.
24. Н. Г. «Феодосий Филиппович Матюкевич» (некролог) 1891, № 5, стр. 1—4.
25. Р. И. Б., «Алюминотермия» (перевод с франц.). 1903, № 1, стр. 99—105.

В. Статьи в «Морском сборнике»

1. Самовоспламенение красных фальшфейеров, 1853, № 7, стр. 70—74.
2. Фальшфейеры пурпурного цвета, 1856, № 7, стр. 134—140.
3. Константинов К. И., О цинковых гильзах для цветных огней и светящихся снарядов ручного огнестрельного оружия, 1857, № 12, стр. 353—360.
4. Цветные фальшфейеры, 1863, № 7, стр. 122.
5. Несчастный случай от взрыва фальшфейера Робсона, 1877, № 3, стр. 23—24.

II. Русская литература по пиротехнике за советский период (1918—1953 гг.)

См. библиографию в конце глав книги. Кроме того:

А. Книги

1. Петров М., Общедоступная пиротехника. Изд. кооп. артели «Печатня», 1927.
2. Сыромятников А., Осветительные средства в бою, Госиздат, М., 1928, Библиотека красноармейца.

3. Александров Н., Пиротехника, Фейерверочное дело, М., 1930.
4. Андреев Б. Г., Спичке сто лет, Госхимтехиздат, Л., 1934.
5. Глосус М. И., Артиллерийские снаряды. Осветит., связи и трассирующие, Л., 1934, Изд. Артилл. Академии.
6. Чистяков Б., Термитная сварка, ОНТИ, 1935.
7. Ванин Ф. И., Боевые дымки, ОНТИ, М., 1935.
8. Карасев М., Термит и термитная сварка рельсов, Гострансиздат, 1936.
9. Жилко В., Зажигательные бомбы, Воениздат, М., 1940.
10. Смирнов В. Я., Введение в технологию пиротехнических производств, Оборонгиз, М., 1940.
11. Кляев А. И., Справочник по пиротехническим средствам германской армии, Воениздат, 1943.
12. Боерипасы артиллерии бывшей германской армии, Справочник, Воениздат, М., 1946.

Б. Русская журнальная литература (период 1924—1940 гг.)

См. статьи в журнале «Техника и вооружение».

В. Журнальная литература за период 1941—1953 гг.

1. Денисов В., История развития огнеметания. Военно-историч. журн., № 2, 124—31, 1941.
2. Романовский И., Применение дымов в бою, Военный вестник. № 7—8, 17—19, 1942.
3. Сидорский П., Огнеметы противника и защита от зажигательных веществ, Военный вестник № 11—12, 39—42, 1942.
4. Данилов В., Борженко Г., Замена компонентов спичечных масс, Журн. легк. промыш., № 5—6, 8—11, 1943.
5. Ильинский В., Дымовая завеса, журн. Техника молодежи № 4—5, 1943.
6. Новый прибор для автоматической синхронизации работы аэрофотокамеры со вспышкой осветительной бомбы, Новости техники № 11, 37, 1945.
7. Каждан А., Новый способ сварки стальных проводов, Вестник связи № 5—6, 14, 1944.
8. Каждан А., Термитная сварка стальных проводов, Вестник связи № 8, 1945.
9. Беляев А. Ф., Налбадян А. Б., К вопросу о взрывчатых свойствах безгазовых смесей, ДАН СССР, т. 46, № 3, 113, 1945.
10. Шидловский А., Вода как окислитель в пиротехнических составах, ДАН СССР 51, № 2, 127—29, 1946.
11. Степанов И., Цирконий — элемент передовой техники. Цветные металлы, № 1, 60, 1946.
12. Шидловский А., Взрывчатые смеси магнезии и алюминия с водой и металлом, ЖПХ, XIX, вып. 4, 371, 1946.
13. Мурач Н. Н., Расчет металлургических шихт, «Сталь» № 4, 313—315, 1947.
14. Поспехов Д., Пирофорные металлы, ЖПХ, 22, № 1, 5—12, 1949.
15. Беляев А. Ф. и Комкова, Зависимость скорости горения термитов от давления, ЖФХ, 24, вып. 11, 1302, 1950.
16. Позин М. Е., Гинстлинг А. М., О классификации реакций между твердыми веществами, ЖПХ, 24, № 1, 37—46, 1951.

III. Иностранная литература по пиротехнике

А. Книги (за 1930—1953 гг.)

1. Rumpf G., Brandbombei, Berlin, 1932; перевод Румф, Зажигательные бомбы, изд. ВХНИИ, М., 1935.
2. Goldschmidt Th., Die hauptsächlichsten Anwendungen der Aluminotermischen Verfahren, Essen, 1933.

3. Bebic Y., Manual of Explosives, military Pyrotechnics and chemical warfare Agents, N. Y., 1943.
4. Tenney Devis, The Chemistry of powder and Explosives (имеется пиротехнический раздел), N. Y., 1944.
5. Weingart G., Pyrotechnics, N. Y., 1947.
6. Brock A. St. H., A History of Fireworks, 1949.
7. Izzo A., Pirotecnia e fuochi Artificiali, Milano, 1950.

Б. Статьи по пиротехнике в иностранных журналах и иностранные патенты

1. Переводы иностр. статей в сборнике «Пиротехника» под ред. А. Рябова, ГХТИ, М.—Л., 1933.
2. «Химия» — реферативн. журнал иностр. литературы; начал выходить с 1952 г., имеется раздел «Горение и взрыв».
3. «Реферативный журнал» Акад. Наук СССР, серия «Химия», начал выходить с IV квартала 1953 г.
4. Реферативный журнал «Chemical Abstracts», раздел Explosives; в годовых систематических указателях журнала см. раздел «Pyrotechnics».

КРАТКИЙ ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Активность металлов 40
 Алюминий 15, 33, 37, 58, 87—88, 127, 153
 Аммоний хлористый 232, 233
 Бария нитрат 22, 27, 29, 149, 181, 210
 Воспламенения скорость 104, 105
 Горение 13, 105—107
 Горения скорость 108—115
 Диаграмма состояния сплавов Al-Mg 38
 Закон Вина 86
 » Гесса Г. И. 63
 » Стефана-Больцмана 26
 » Стокса 107, 125
 Кальция хлорат (бертолетова соль) 22, 25, 27
 Кислородный баланс активный 50
 » » нулевой 58
 » » оптимальный 59
 » » отрицательный 58
 » » полный 59
 Коэффициент обеспечения состава окислителем 58
 Коэффициент уплотнения 108, 150
 Красители органические 249—49, 252
 Кривая видности 139
 Магний 34, 37, 58, 87, 107, 125, 127
 Нападм 214, 219
 Нефтепродукты, применение 212, 219
 » свойства 39
 Освещенность пороговая 177
 Осциллограф шлейфный 156, 157
 Пламенные добавки 154
 Пирометры оптические 87
 » электрические 84—85
 Сварка проводов 263
 Световая отдача 144
 Световой к. п. д. 145
 Светотехнические единицы (определение) 140—141
 Снаряжение заливкой 42
 Снаряжение прессованием 43
 » шнекованием 42
 Солей гигроскопичность 26, 28, 270
 » растворимость 27, 186, 266
 Составы металлохлоридные 60, 255
 » спичечные 258
 » с серой 51, 111, 128, 153, 195 196, 210, 223
 Сплав «электрон» 36, 215
 Стойкость химическая 126—138, 195, 197, 211, 217
 Стронция нитрат 22, 27, 151, 181
 Сульфиды металлов 65, 211, 267
 » фосфора 217, 218
 Таблицы Демидова А. Н. 55
 Твердость компонентов 270
 Температура плавления и кипения горючих 37, 38, 271
 Температура плавления и кипения окислов 26, 35, 37
 Теплота образования окислителей — солей 22, 65, 267
 Теплота образования окислов элементов 34—36, 267
 Теплота образования органических веществ 65
 Термиты 9, 81, 87, 100, 113, 119, 130, 204—216
 Технические условия и ГОСТ на компоненты составов 29, 40—41, 272
 Удельная светосумма 144, 150—152, 154, 181, 182, 187
 Уравнение Кенингейма 225
 » Планка 86
 » Трутона 79
 Фотоэлементы селеновые 155
 Хлорорганические соединения 61, 188, 191, 195, 198, 235—238
 Цвета дымов определение 253, 254
 » пламени » 198—200
 Цветная температура тела 87

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

Андреев К. К. 113, 115, 122	Мартынов М. 6
Артемов В. А. 9	Матюкевич Ф. Ф. 8, 53, 54, 129, 277
Бекетов Н. Н. 9, 204	Менделеев Д. И. 129
Беляев А. Ф. 113—115	Михайлов Онисим 5, 276
Быстров И. В. 148, 159, 181	Ордынский А. 9, 129, 277
Вавилов С. И. 143	Паников С. К. 135
Вернидуб И. И. 94, 222	Паушкин Я. М. 221
Вуколов С. П. 9, 240	Петр I 5
Гесс Г. И. 63	Плесцов А. И. 9, 277
Горлов А. П. 208, 210, 216, 223	Погребняков 9, 276
Данилов М. В. 7, 276	Румянцев П. 8, 276
Демидов А. Н. 55	Свечников 7, 277
Ершов 9, 17, 234	Семенов Н. Н. 99, 109
Жемчужный С. Ф. 205	Степанов Ф. В. 9, 276
Жиров Н. Ф. 91—93, 145, 273—75	Сухих В. А. 94, 222
Зельдович Я. Б. 106, 115	Ус Н. Ф. 135
Клементьев В. И. 6	Цытович П. С. 9, 53, 111, 276
Константинов К. И. 7—8, 199, 277	Челсеv Ф. С. 7, 276
Ломоносов М. В. 5—6	Чиколев В. Н. 8, 276

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие	3
Краткий очерк истории развития пиротехники в России	5

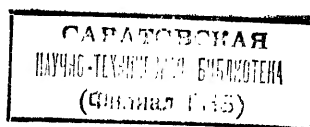
ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

Глава I. Общее понятие о пиротехнических средствах и пиротехнических составах	11
§ 1. Классификация пиротехнических средств и составов	11
§ 2. Горение составов	13
§ 3. Требования, предъявляемые к пиротехническим средствам и составам	15
§ 4. Назначение компонентов состава	17
Глава II. Окислители	18
§ 1. Выбор окислителей и их классификация	19
§ 2. Физико-химические свойства окислителей	20
§ 3. Гигроскопичность окислителей	26
§ 4. Технические требования, предъявляемые к окислителям	29
Глава III. Горючие вещества	30
§ 1. Выбор и классификация горючих веществ	30
§ 2. Физико-химические свойства горючих	33
§ 3. Технические требования, предъявляемые к горючим	40
Глава IV. Цементаторы	42
§ 1. Методы уплотнения составов; назначение цементаторов	42
§ 2. Испытание спрессованных составов на прочность	43
§ 3. Факторы, влияющие на прочность спрессованных составов. Классификация цементаторов	45
§ 4. Физико-химические свойства цементаторов	47
§ 5. Количество вводимого в состав цементатора	52
Глава V. Принципы составления и расчета пиротехнических составов	53
§ 1. Составление и расчет двойных смесей	53
§ 2. Составление и расчет тройных и многокомпонентных смесей	56
§ 3. Расчет составов с отрицательным кислородным балансом	57
§ 4. Расчет металлохлоридных составов и составов сигнальных огней, содержащих в себе хлорорганические соединения	60

	Стр.
Глава VI. Тепловой эффект реакции горения пиротехнических составов	63
§ 1. Вычисление теплового эффекта реакции горения	63
§ 2. Экспериментальное определение теплового эффекта реакции горения	66
§ 3. Связь между назначением составов и тепловым эффектом реакции их горения	69
Глава VII. Газообразные продукты реакции горения пиротехнических составов	70
Глава VIII. Температура горения пиротехнических составов	74
§ 1. Вычисление температуры горения составов	74
§ 2. Экспериментальное определение температуры реакции горения	84
§ 3. Связь между назначением состава и максимальной температурой в зоне горения	88
Глава IX. Чувствительность пиротехнических составов к тепловым и механическим воздействиям	89
§ 1. Определение чувствительности составов к тепловым воздействиям	90
§ 2. Определение чувствительности составов к механическим воздействиям	95
§ 3. Факторы, влияющие на чувствительность составов к начальным импульсам	99
Глава X. Механизм горения и факторы, влияющие на скорость горения пиротехнических составов	104
§ 1. Механизм горения пиротехнических составов	104
§ 2. Факторы, влияющие на скорость горения составов	108
Глава XI. Взрывчатые свойства пиротехнических составов	116
Глава XII. Химическая стойкость пиротехнических составов и методы ее определения	126
§ 1. Изменения, происходящие в составах при хранении	126
§ 2. Методы определения гигроскопичности и химической стойкости составов	133
§ 3. Понижение эффективности составов при хранении и допустимые сроки хранения составов	136
ЧАСТЬ ВТОРАЯ	
Глава XIII. Осветительные составы	139
§ 1. Специальные требования, предъявляемые к осветительным составам	139
§ 2. Термическое и люминесцентное излучение	141
§ 3. Световые характеристики осветительных составов	143
§ 4. Составление двойных смесей для осветительных составов	146
§ 5. Многокомпонентные осветительные составы	152
§ 6. Измерение силы света (фотометрирование) осветительных изделий	155

	Стр.
Глава XIV. Фотосмеси	161
§ 1. Назначение фотосмесей. Ночное воздушное фотографирование	161
§ 2. Фотоматериалы для ночного воздушного фотографирования	163
§ 3. Фотобомбы	165
§ 4. Методы определения характеристик фотовспышек	166
§ 5. Фотосмеси. Требования к ним. Факторы, влияющие на оптические характеристики вспышек и физико-химические свойства фотосмесей	169
Глава XV. Трассирующие составы	175
§ 1. Краткие сведения об устройстве трассеров. Светотехнические расчеты	175
§ 2. Требования, предъявляемые к трассирующим составам	178
§ 3. Рецепты трассирующих составов. Методы испытания составов	180
Глава XVI. Составы сигнальных огней	182
§ 1. Системы сигнализации. Требования, предъявляемые к составам сигнальных огней	182
§ 2. Характер излучения пламени составов сигнальных огней	183
§ 3. Принципы построения составов сигнальных огней	185
§ 4. Атомарное излучение. Составы желтого огня	185
§ 5. Составы красного огня	188
§ 6. Составы зеленого огня	192
§ 7. Составы синего и белого огня	196
§ 8. Органические вещества, применяемые в составах сигнальных огней	197
§ 9. Методы испытания составов сигнальных огней	198
Глава XVII. Зажигательные составы	201
§ 1. Поджигаемые материалы	201
§ 2. Классификация зажигательных составов и предъявляемые к ним требования	203
§ 3. Термиты	204
§ 4. Термитно-зажигательные составы	209
§ 5. Зажигательные составы с окислителями — солями	211
§ 6. Жидкие нефтепродукты и отвержденные горючие	212
§ 7. Сплав «электрон»	215
§ 8. Фосфор и его соединения	216
§ 9. Огнеметные смеси	218
§ 10. Прочие зажигательные вещества и смеси	219
§ 11. Методы испытания зажигательных составов	220
§ 12. Тушение зажигательных составов	223
Глава XVIII. Составы маскирующих дымов	224
§ 1. Общие сведения об аэрозолях	224
§ 2. Оптические свойства аэрозолей	228
§ 3. Способы получения аэрозолей	230
§ 4. Составы маскирующих дымов и предъявляемые к ним требования	232
§ 5. Металлохлоридные дымовые смеси	235

	Стр.
<i>Глава XIX. Составы цветных дымов</i>	238
§ 1. Сигнализация при помощи цветных облаков	239
§ 2. Способы получения цветных дымов	240
§ 3. Красители, применяющиеся в составах сигнальных дымов	242
§ 4. Составы цветных дымов	250
§ 5. Методы испытания составов цветных дымов	253
<i>Глава XX. Воспламенительные составы</i>	254
§ 1. Назначение воспламенительных составов и предъявляемые к ним требования	254
§ 2. Рецепты воспламенительных составов	255
<i>Глава XXI. Прочие виды пиротехнических составов. Применение пиротехнических составов в народном хозяйстве</i>	259
§ 1. «Безгазовые» и малогазовые составы	259
§ 2. Реактивные (динамические) составы	261
§ 3. Имитационные и свистящие составы	262
§ 4. Применение пиротехнических составов в народном хозяйстве	262
Приложения	265
Библиография	275
Краткий предметный указатель	279
Именной указатель	280



Редактор И. И. Вернудуб

Техн. редактор Н. Н. Гладких

Г-05713

Подписано в печать 22/VII 1954 г.

Учетно-изд. л. 19, 28

Формат бумаги 60×92¹/₁₆—9 бум. л.—18 печ. л. в т. ч. 2 вкл.

Цена в пер. 8 р. 25 к.

Заказ 522/1434

Типография Оборонгиза